

SYNTHETISCHE ASPEKTE
BRÜCKENKOPF-SUBSTITUIERTER
1,1'-BI(TRICYCLO(4.1.0.0^{2,7})HEPTANE)
UND
THEORETISCHE BETRACHTUNGEN ÜBER DAS
TER(4.1.1)PROPELLAN

Annette Meyer

Disbui. München

1988



SYNTHETISCHE ASPEKTE
BRÜCKENKOPF-SUBSTITUIERTER
1,1'-BI(TRICYCLO(4.1.0.0^{2,7}) HEPTANE)
UND
THEORETISCHE BETRACHTUNGEN ÜBER DAS
TER(4.1.1) PROPELLAN

Dissertation
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwigs-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Annette Meyer
aus München

1988

1. Berichterstatter: Prof. Dr. G. Szeimies
2. Berichterstatter: Prof. Dr. R. Gompper

Bei der Fakultät eingereicht am: 19-05-1988

Tag der mündlichen Prüfung: 20-07-1988

Die vorliegende Arbeit entstand auf Vorschlag und unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Günter Szeimies am Institut für Organische Chemie der Universität München zwischen Februar 1983 und April 1987.

Meinem Lehrer danke ich sehr herzlich für die Unterstützung meiner Arbeit. Besonders angenehm empfand ich den Freiraum, den er mir in allen Belangen dieser Arbeit ließ, in dem es aber nicht an der Bereitschaft zu Anregungen und fördernder Diskussion fehlte.

Allen, die auf recht unterschiedliche Weise zum Entstehen dieser Arbeit beigetragen haben, möchte ich an dieser Stelle danken:

- meinen Freunden am Institut
- den Damen und Herren des Physikalischen und Mikroanalytischen Labors, insbesondere Herrn Huber und seinem Team für die stets rasche und zuverlässige Anfertigung von ^{13}C -NMR-Spektren sowie Herrn Seidl für die Aufnahme der Massenspektren
- Herrn Dr. D. Schlosser und Frau Dipl.-Chem. P. Seiberlich für die Aufnahme einiger ^{13}C -NMR-Spektren
- Herrn Dr. H.-U. Wagner für die quantenchemischen und Kraftfeld-Rechnungen, bei denen er von Frau C. Scholz am Computer unterstützt wurde
- meinen Forschungspraktikanten Jost Wintterlin, Christian Huber, Peter Mayinger, Walter Plank und Lukas v. Hippel, die tatkräftig am experimentellen Programm mitgewirkt haben.

INHALT

A.	Einleitung und Problemstellung	1
B.	Allgemeiner Teil	2
1.	7,7'-Disubstituierte 1,1'-Bi(tricyclo (4.1.0.0 ^{2,7}) heptane)	6
1.1.	Allgemeines	6
1.2.	Dianionisierungsgrad	7
1.3.	Funktionalisierung von 7,7'-Dilithio-1,1'-bi(tricyclo- (4.1.0.0 ^{2,7}) heptan) (28)	7
1.4.	Kernresonanzspektroskopische Daten der 7,7'-disubstituierten 1,1'-Bi(tricyclo (4.1.0.0 ^{2,7}) heptane)	9
2.	7-Monosubstituierte 1,1'-Bi(tricyclo (4.1.0.0 ^{2,7}) heptane)	12
2.1.	Vorbemerkung	12
2.2.	Gezielte "Monometallierung" von 8	13
2.2.1.	Qualitative Beobachtungen	13
2.2.2.	Mögliche Ursachen	14
2.2.3.	Kernresonanzspektroskopie von anionischem Material	16
2.2.4.	Basen-Variation	16
2.2.4.1.	Analytik	17
2.2.4.2.	Ergebnisse	18
2.2.5.	Zusammenfassung	19
2.3.	Alternative Wege zu 7-monosubstituierten 1,1'-Bi(tricyclo (4.1.0.0 ^{2,7}) heptanen)	20
2.3.1.	Via 30 aus der Synthese von 8	20
2.3.2.	Via Dianion 28	20
2.3.3.	Einführung der Substituenten vor Verknüpfung der beiden Tricycloheptan-Einheiten	21
2.3.3.1.	Ergebnisse	22
2.3.3.2.	Diskussion	23
2.4.	Kernresonanzspektroskopie 7-monosubstituierter Bi(tricycloheptane)	24
3.	Elektrophile Additionen an substituierte 1,1'-Bi(tricyclo (4.1.0.0 ^{2,7}) heptane)	28
3.1.	Einführung	28

3.2.	Verhalten 7,7'-disubstituierter Bi(tricycloheptane) gegenüber Elektrophilen	29
3.2.1.	Dimethyl-Verbindung 33	29
3.2.2.	Diester 32d	31
3.2.2.1.	Ergebnisse	31
3.2.2.2.	Mechanistische Wege zu 64a , 65a , 66a und 66b	37
3.3.	Verhalten 7-monosubstituierter Bi(tricycloheptane) gegenüber Elektrophilen	42
3.4.	Zusammenfassende Betrachtungen zu den Solvolysen von 32d , 33 und 49	44
4.	Strategien zur Erzeugung von Propellanen mit 1,1'- Bi(tricyclo(4.1.0.0 ^{2,7})heptyl)-Struktur	46
4.1.	Einführung	46
4.2.	Diester 32d als Ausgangsmaterial	50
4.3.	Wege zu Disila(5.1.1)propellanen	51
4.3.1.	Via Bis(chlorsilan) 36	51
4.3.1.1.	Umsetzung mit 2N Natronlauge	51
4.3.1.2.	Hydrolyse mit 2N Ammoniak	56
4.3.2.	Disilan 35 als Vorstufe	56
4.3.3.	Aus Dianion 28	58
4.4.	Disila(4.1.1)propellan 114	58
4.5.	(3.1.1)Propellane aus Dianion 28	60
4.6.	¹ H- und ¹³ C-NMR-Shifts in den Bis(n.1.1)propellanen	61
4.7.	Einige Beobachtungen am Rande	64
5.	Brückenkopf-verknüpfte, höhere Oligomere des Tri- cyclo(4.1.0.0 ^{2,7})heptans) (6)	66
5.1.	Thermodynamische Betrachtungen	66
5.2.	Additions-Reaktionen an 1,1':7,1''-Ter(tricyclo(4.1.0.0 ^{2,7})- heptan) (11)	68
5.2.1.	11 und Elektrophile	68
5.2.2.	11 und Thiophenol	71
5.2.3.	Einige mechanistische Aspekte	72
5.3.	Syntheseveruche für das Tetramere 25	74
5.3.1.	Einführung	74
5.3.2.	Via oxidative Cuprat-Kupplung	75
5.3.2.1.	Von "Monoanion" 30	75
5.3.2.2.	Von Anion 135	78

5.3.2.3.	Von Dianion 28	79
5.3.3.	Aus entsprechenden Titan-organischen Vorstufen	80
5.3.3.1.	Grundlagen	80
5.3.3.2.	30 und Titanocendichlorid	81
5.3.3.3.	135 und Titanocendichlorid	81
4.3.3.4.	Diskussion	82
4.3.4.	Oxidative Dimerisierung ohne Übergangsmetall-Spezies	83
5.3.5.	Ausblick	86
5.4.	Zur Cyclisierung von 1,1':7',1''-Ter(tricyclo(4.1.0.0 ^{2,7})-heptan) (11)	88
5.4.1.	Einführung	88
5.4.2.	24 - Ein neues Modell für Trishomoaromatizität?	89
5.4.3.	Quantenchemische Betrachtungen	94
5.4.3.1.	1,1'-Bisbicyclo(1.1.0)butan (27) und hydrierte Vertreter	94
5.4.3.2.	Cyclisierung von 1,1':3',1''-Ter(bicyclo(1.1.0)butan) (164)	99
5.4.3.3.	Gibt es Evidenzen für Trishomoaromatizität in 166 ?	99
5.4.3.3.1.	Hydrierwärmen	99
5.4.3.3.2.	Energiedifferenz zwischen höchstem besetzten (HOMO) und tiefstem unbesetzten (LUMO) Molekülorbital	101
5.4.3.3.3.	Bindungslängen und interatomare Abstände	102
5.4.3.4.	Vergleich mit anderen Modellverbindungen	102
5.4.3.5.	Fehlerbetrachtung	105
5.4.4.	Kraftfeld-Rechnungen	107
5.4.5.	Zur Frage der Isolierbarkeit von 165 und 166	108
5.4.5.1.	Ter(4.1.1)propellan 165	108
5.4.5.2.	Tris-Brückenkopfolefin 166	110
5.4.6.	Zusammenfassung	111
5.4.7.	Konsequenzen der <u>endo-,endo</u> -Methylenverbrückung in 23 und 24	111
5.4.7.1.	Von 165 zu 23	112
5.4.7.2.	Von 166 zu 24	113
5.4.8.	Experimentelle Aspekte	114
C.	Anhang	117
1.	Einleitung	117
2.	Synthese-Möglichkeiten für 1,1'-Bisbicyclo(1.1.0)-butan (27)	117

3.	Synthese von 1,1'-Bisbicyclo (1.1.0) butan (27) via Cuprat 192	120
3.1.	Nach Halogen/Metall-Austausch an 1-Brombicyclo- (1.1.0)butan (183) mit $t\text{BuLi}$	120
3.2.	Nach Halogen/Metall-Austausch an 183 mit BuLi	121
4.	Perspektiven	122
D.	Experimenteller Teil	123
1.	Allgemeines	123
1.1.	Physikalische Meßgeräte	123
1.2.	Bestrahlungsapparatur	124
1.3.	Schichtchromatographie	124
1.4.	Lösungsmittel	124
1.5.	Allgemeine Arbeitsweisen	124
1.6.	Herkunft der wichtigsten Chemikalien	124
2.	Synthese 7,7'-disubstituierter 1,1'-Bi(tricyclo(4.1.0.0 ^{2,7}))- heptane)	125
2.1.	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Erzeugung von 7,7'- Dilithio-1,1'-bi(tricyclo(4.1.0.0 ^{2,7}) heptan) (28)	125
2.2.	Elektrophile Funktionalisierungen von 28	125
2.2.1.	Umsetzung von 28 mit Deuteriumoxid (D ₂ O)	125
2.2.2.	7,7'-Dichlor-1,1'-bi(tricyclo(4.1.0.0 ^{2,7}) heptan) (31a)	126
2.2.2.1.	28 und p-Toluolsulfonylchlorid	126
2.2.2.2.	28 und N,N-Dimethylsulfamoylchlorid	127
2.2.3.	28 und Tosylbromid	127
2.2.4.	28 und Kohlendioxid (CO ₂)	128
2.2.5.	28 und Phosgen	129
2.2.6.	28 und Chlorameisensäure-methylester	129
2.2.7.	28 und Methyljodid	130
2.2.8.	28 und Trimethylchlorsilan	131
2.2.9.	28 und Dimethylchlorsilan	131
2.2.10.	28 und Dichlordimethylsilan	132
3.	Synthese 7-monosubstituierter 1,1'-Bi(tricyclo- (4.1.0.0 ^{2,7})heptane)	133
3.1.	Elektrophile Funktionalisierung von "Monoanion" 30	133
3.1.1.	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Umsetzung von 8 mit 0,9 Moläquivalenten BuLi	133
3.1.2.	¹³ C-NMR-Spektroskopie von anionischem Material	133

3.1.3.	"Monoanion" 30 und Trimethylchlorsilan	134
3.1.4.	"Monoanion" 30 und Tosylchlorid	135
3.1.5.	"Monoanion" 30 und Chlorameisensäure-methylester	135
3.1.6.	Basen-Variation bei der "Monometallierung" von 8 und silylierender Aufarbeitung	137
3.1.6.1.	8 und BuLi in Hexan	137
3.1.6.2.	8 und BuLi/KO ^t Bu in Hexan	137
3.1.6.3.	8 und BuLi/TMEDA in Ether	137
3.2.	"Monofunktionalisierung" von Dianion 28	138
3.3.	Über den Eliminierungs-Additions-Weg	138
3.3.1.	Darstellung von 41	138
3.3.2.	Darstellung von 49	139
3.3.3.	Darstellung von 50	140
4.	Elektrophile Additionen an 7-mono- und 7,7'-disub- stituierte 1,1'-Bi(tricyclo (4.1.0.0 ^{2,7})heptane)	140
4.1.	Solvolysen disubstituierter Systeme	140
4.1.1.	33 und Methanol	140
4.1.2.	Versuch der Dichlorcarben-Addition an 61a	141
4.1.3.	33 und Eisessig	141
4.1.4.	32d und Methanol	142
4.1.4.1.	Ohne zusätzliches Solvens	142
4.1.4.2.	Variation der Solvens-Polarität	145
4.1.4.3.	Kontrollexperiment: 32d und Natriummethanolat	145
4.1.5.	32d und Eisessig	145
4.2.	Solvolysen monosubstituierter Systeme	146
4.2.1.	49 und Methanol	146
4.2.2.	49 und Eisessig	147
4.2.3.	43 und Methanol	148
4.2.4.	43 und Eisessig	
5.	Versuche zur Darstellung von Bis(n.1.1)propellanen	149
5.1.	32d und wasserfreies Hydrazin	149
5.2.	2,2,4,4-Tetramethyl-3-oxa-2,4-disilaheptacyclo (10.5.0.- 0 ^{1,13} .0 ^{5,10} .0 ^{5,11} .0 ^{6,11} .0 ^{12,17})heptadecan (104)	149
5.2.1.	Durch Hydrolyse von 36	149
5.2.1.1.	Mit 2N Natronlauge	149
5.2.1.2.	Mit 2N Ammoniak	150
5.2.2.	104 und Thiophenol	151



5.2.3.	28 und Bis(chlordimethylsilyl)siloxan	151
5.3.	35 und Natriumamid	151
5.3.	2,2,3,3-Tetramethyl-2,3-disilaheptacyclo(9.5.0.0 ^{1,2} .- 0 ^{4,9} .0 ^{4,10} .0 ^{5,10} .0 ^{11,16})hexadecan (114)	153
5.3.1.	36 und Lithium/Naphthalin	153
5.3.2.	Elektrolyse von 35	153
5.3.3.	Photolyse von 35 in Anwesenheit von Quecksilber	154
5.4.	2,2-Dimethyl-2-sila-heptacyclo(8.5.0.0 ^{1,11} .0 ^{3,8} .0 ^{3,9} .- 0 ^{4,9} .0 ^{10,15})pentadecan (100)	154
5.5.	2,2-Dimethyl-2-stannaheptacyclo(8.5.0.0 ^{1,11} .0 ^{3,8} .- 0 ^{3,9} .0 ^{4,9} .0 ^{10,15})pentadecan (101)	155
6.	Experimente an 1,1':7',1''-Ter(tricyclo(4.1.0.0 ^{2,7})- heptan (11)	155
6.1.	11 und Methanol	155
6.2.	11 und Eisessig	157
6.3.	11 und Thiophenol	158
6.4.	Versuch der Cyclisierung von 1,7''-Dilithio-1,1':7',1''- ter(tricyclo(4.1.0.0 ^{2,7})heptan) (132) via Titan als Brückenglied	159
7.	Versuche zur oxidativen Kupplung zweier 1,1'-Bi- (tricyclo(4.1.0.0 ^{2,7})heptan)-Einheiten	160
7.1.	Durch oxidative Cuprat-Kupplung	160
7.1.1.	Von "Monoanion" 30	160
7.1.2.	Von Anion 135	161
7.1.3.	Von Dianion 28	161
7.2.	Über entsprechende Diorganyl-titanocene als Vor- stufen	162
7.2.1.	Ausgehend von "Mononanion" 30	162
7.2.2.	Ausgehend von Anion 135	162
7.3.	Durch Oxidation des Anions 135 mit Iod	163
8.	Bisbicyclo(1.1.0)butan (27): Synthese und Addukte	164
8.1.	Allylchlorid und Dibromcarben	164
8.2.	Synthese von 1-Brombicyclo(1.1.0)butan (183)	165
8.3.	Synthese von 27 via Cuprat 192	165
8.3.1.	Nach Halogen/Metall-Austausch an 183 mit tert- Butyllithium (^t BuLi)	165
8.3.2.	Nach Halogen/Metall-Austausch an 183 mit BuLi	166

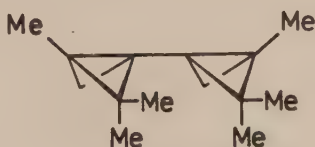
8.4.	Versuche zum Halogen/Metall-Austausch an 183	167
8.4.1.	183 und Lithiumbromid-haltiges MeLi	167
8.4.2.	183 und Lithiumbromid-freies MeLi	167
8.4.3.	183 und BuLi	167
8.5.	27 und Thiophenol	168
8.6.	27 und Iod	169
E.	Zusammenfassung	170
F.	Literaturverzeichnis	173

A. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Gekuppelte Bicyclo(1.1.0)butane wurden bislang in der Literatur nur selten beschrieben. Von den denkbaren Verknüpfungs-Möglichkeiten zweier Bicyclo(1.1.0)butan-Einheiten wurden zwei verifiziert: Einige Derivate mit 2,2'-Bisbicyclo(1.1.0)butan-Struktur, von denen **1** als typischer Vertreter genannt sei, wurden von PAQUETTE und Mitarbeitern¹⁾ durch zweifache Cyclopropylyden-Insertion synthetisiert. Völlig andere Reaktionswege, die von bereits vorgebildeten Bicyclo(1.1.0)butan-Bausteinen ausgingen, führten zu Systemen, in denen die Elemente über die Brückenköpfe miteinander verbunden sind. Erster Vertreter dieses 1,1'-Bisbicyclo(1.1.0)butan-Typs war das Kupplungsdimere **2** des 1,2,2-Trimethylbicyclo(1.1.0)butans (**3**), das MOORE und COSTIN²⁾ durch Oxidation des Homocuprats **4** als Diastereomergemisch erhielten.



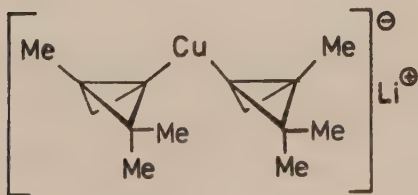
1



2



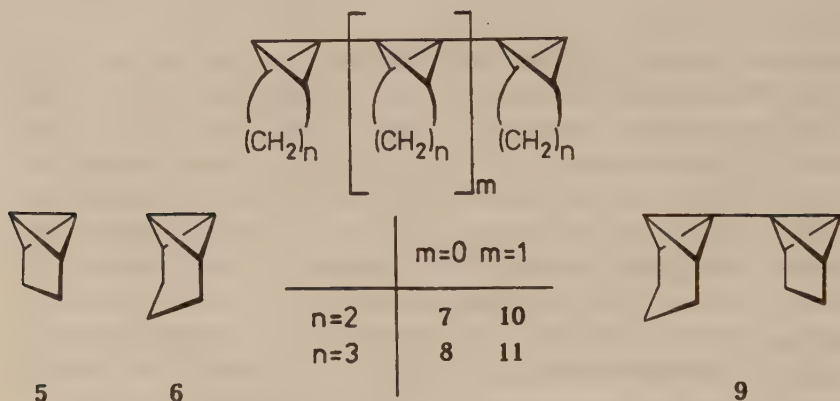
3



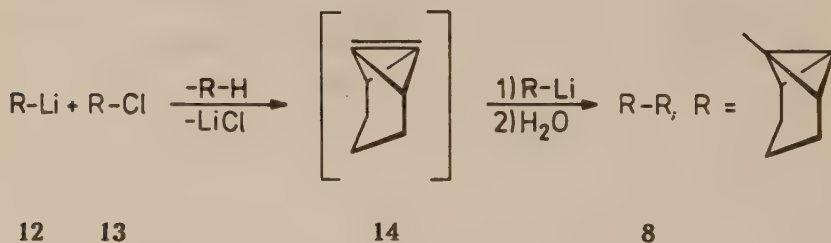
4

Oligomere, die sich von den endo-,endo-methylenverbrückten Spezies **5** und **6** ableiten, wurden in der Folgezeit durch die Arbeitsgruppe von SZEIMIES³⁾ bekannt. Die Darstellung der Dimeren **7** und **8**, des gemischten Kupplungsprodukts **9** sowie der Trimeren **10** und **11** gelang jeweils in einer Eliminierungs-

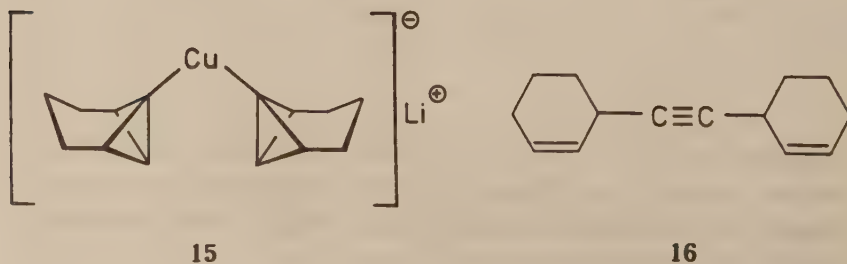
Additions-Sequenz, wie sie am Beispiel von 7,7'-Bi(tricyclo (4.1.0.0^{2,7}) heptan) (8) in Schema 1 verdeutlicht wird.



Schema 1:

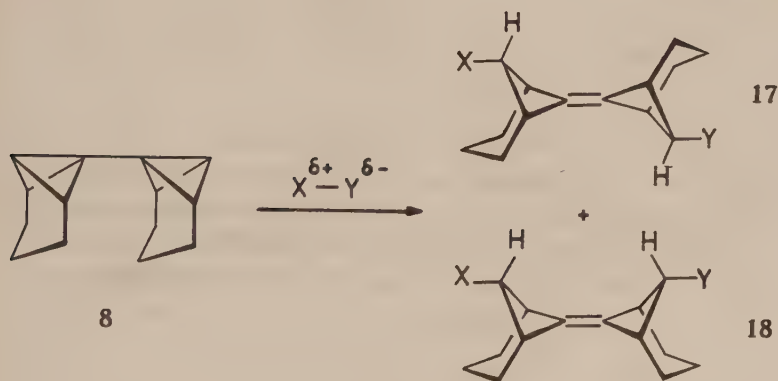


Ein alternativer Weg zu 8 führte über das Cuprat 15 - der Synthese von 2 analog.



Einblick in die Chemie 1,1'-gekuppelter Bisbicyclo(1.1.0)butane erlaubten vor allem Untersuchungen an **8**³⁾. Berichtet wurde über seine thermische sowie Silberionen-katalysierte Umlagerung in das Acetylen **16**. Bei der Reduktion der zentralen Bindungen mit Lithium in Ethylendiamin entstand ein 1:1-Gemisch der beiden trans/cis-isomeren Binorpinylidene **17a/18a**. Einen generellen Zugang zu Verbindungen des Typs **17/18** bot die Umsetzung des Dimers **8** mit Elektrophilen bzw. die Radikalketten-Addition von Thiophenol - siehe Schema 2.

Schema 2:



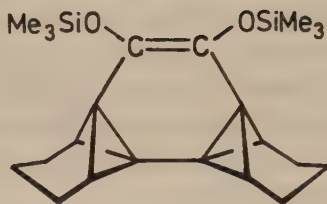
17/18	a	b	c	d	e	f
X	H	H	D	H	I	H
Y	H	OMe	OMe	OAc	I	SPh
17:18	1:1	5:1	x	7:3	x	1:1

Die Alkalimetall-Reduktion des Diesters **20** nach RÜHLMANN⁴⁾ und BLOOMFIELD⁵⁾ stellte einen Versuch dar, die 7- und 7'-Position in 7,7'-Bi(tricyclo-(4.1.0.0^{2,7}))heptan (**8**) mit einer Brücke zu überspannen. Allerdings führte sie nicht zum gewünschten Produkt **21** mit (4.1.1)Propellan-Struktur, sondern lie-

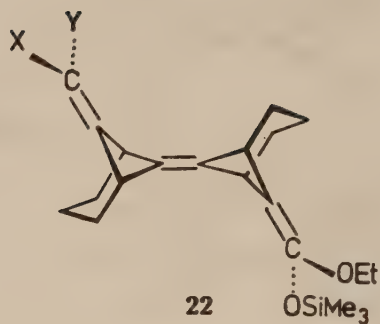
ferte ein Gemisch der Ketenacetale **22a** und **22b**.



20



21



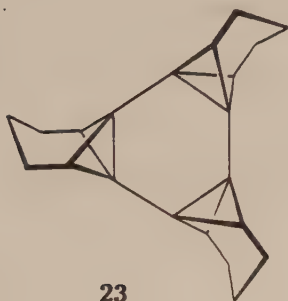
22

22	a	b
X	OSiMe ₃	OEt
Y	OEt	OSiMe ₃

Eines der Ziele der vorliegenden Arbeit war es, die Idee der Synthese von Bis(n.1.1)propellanen, in denen die zentralen Bindungen der beiden Propellan-Elemente wie in **21** direkt miteinander verknüpft sind, auf eine breitere Basis zu stellen. Als Vorstufen sollten geeignet 7,7'-disubstituierte 1,1'-Bi(tricyclo(4.1.0.0^{2,7})heptane) **19** dienen, die es zu synthetisieren galt. Je nach Substituenten-Charakter in **19** könnte die Cyclisierung reduktiv, oxidativ oder durch Umsetzung mit Bis-Nucleophilen oder -Elektrophilen gelingen.

Ein weiterer Teil dieser Arbeit befaßt sich mit dem bislang nicht bekannten, unter theoretischen Gesichtspunkten aber sehr interessanten cyclischen Trimeren **23**. Einfache thermodynamische Betrachtungen zeigen, daß **23** einer Valenzisomerisierung zu **24** unterliegen könnte. Semiempirische Rechenverfahren sollten diese Aussage überprüfen aber auch die Frage nach "Trishomoaromati-

zität im Valenzisomeren **24** beleuchten: Die Geometrie des Brückenkopf-Olefins **24** impliziert eine Anordnung der p-Orbitale, die eine cyclische Wechselwirkung der 6π -Elektronen möglich erscheinen läßt.



23



24

Beide Methoden, die das Tricyclo(4.1.0.^{2,7})heptan-Dimere **8** zugänglich gemacht hatten, ließen eine Homologisierung reizvoll erscheinen. Durch den Einsatz bereits gekuppelter Tricycloheptane als Ausgangsmaterial könnten sich das Tetramere **25** und höhere Oligomere erzeugen lassen. Diese Idee lag ja bereits der erfolgreichen Synthese des Trimeren **11** aus dem Dimere **8**^{3c)} zugrunde und sollte hier weiter verfolgt werden.



25



26



27

Unverbrückte 1,1'-Bisbicyclo(1.1.0)butane sind nur durch das Beispiel **2** belegt, der Grundkörper **27**, der sich von Bicyclo(1.1.0)butan (**26**) ableitet, ist unbekannt. Auch seine Darstellung könnte durch oxidative Cuprat-Kupplung gelingen und wurde abschließend untersucht.

B. ALLGEMEINER TEIL

1. 7,7'-Disubstituierte 1,1'-Bi(tricyclo(4.1.0.0^{2,7}))heptane

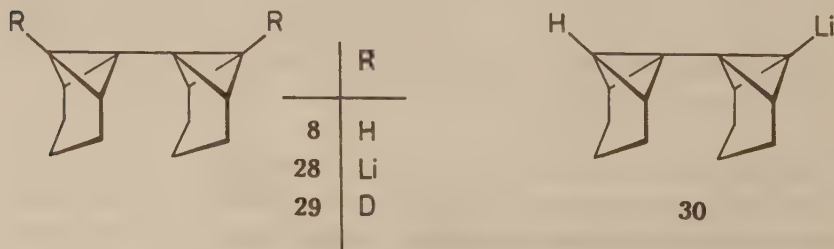
1.1. Allgemeines

Eine einfache Reaktionssequenz (siehe Schema 3) erlaubt es, Substituenten in die Brückenkopf-Position von Bicyclo(1.1.0)butanen - nicht verbrückten wie endo-/endo-methylenverbrückten - einzuführen.

Schema 3:



Sie nutzt die ungewöhnlich hohe Acidität der Brückenkopf-Protonen, die von CLOSS⁶⁾ schon früh dem hohen s-Charakter der C-H-Bindung zugeschrieben wurde und z.B. für Bicyclo(1.1.0)butan (**26**) in einer ¹³C-¹H-Kopplungskonstanten (¹J_{CH}) von 202 Hz⁷⁾ zum Ausdruck kommt. MÜLLER und PRITCHARD⁸⁾ fanden eine lineare Korrelation zwischen ¹J_{CH} und dem s-Anteil einer C-H-Bindung; danach beträgt der s-Anteil der betrachteten C-H-Bindung in **26** am Kohlenstoff etwa 40%.



Eine Funktionalisierung beider Brückenköpfe des Tricycloheptan-Dimeren **8**

sollte im Falle identischer Substituenten nach demselben Muster in einem einzigen Reaktionsschritt zu erzielen sein, vorausgesetzt, Dianion **28** ließe sich in möglichst quantitativer Ausbeute erzeugen. Die erfolgreiche Synthese des Dicarbonesters **20**, der durch Metallierung von **8** mit 2.9 Moläquivalenten *n*-Butyllithium (BuLi) und anschließende Umsetzung mit Chlorameisensäure-methylester zu 34% erhalten wurde^{3c)}, sichert zwar die Existenz von **28**, jedoch ließ nicht zuletzt die nur mäßige Ausbeute an **20** Zweifel an einer quantitativen Zweifach-Metallierung von **8** aufkommen.

1.2. Dianionisierungsgrad

Ließ man **8** mit mindestens 2 Moläquivalenten BuLi in Ether 48 Std. bei Raumtemperatur reagieren und quenchte danach mit Deuteriumoxid, erhielt man die bisdeuterierte Verbindung **29** zu 89%.

Im ¹H-Kernresonanzspektrum von **29** fehlten die Absorptionen der Brückenkopf-Protonen 7-H und 7'-H nahezu vollständig, was den Rückschluß auf die fast quantitative Bis-Deuterierung - und damit auch Zweifach-Metallierung von **8** erlaubt.

Das ¹³C-Kernresonanzspektrum eines Metallierungs-Ansatzes, der nach oben genannten Bedingungen erzeugt und vom Lösungsmittel befreit worden war, bestätigte diesen Befund: Für unverbrauchtes **8** charakteristische Signale waren ebensowenig zu erkennen, wie Resonanzen des Monoanions **30** (vgl. Kap. 2.4.).

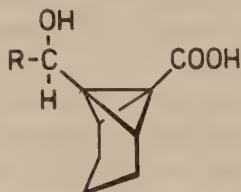
1.3. Funktionalisierung von 7,7'-Dilithio-1,1'-bi(tricyclo(4.1.0.0^{2,7}) heptan) (**28**)

Wie Tabelle 1 zeigt, ließ sich Dianion **28** mit einer Reihe von elektrophilen Reagenzien in die 7,7'-disubstituierten Systeme **31-36** überführen. Ihre Konstitution gründet sich in allen Fällen auf das ¹H- und ¹³C-Kernresonanzspektrum sowie das hochaufgelöste Massenspektrum.

Phosgen eignete sich nicht als Reaktionspartner für **28**: Weder das ¹H-NMR- noch das Massenspektrum des Rohmaterials enthielten Anzeichen für das gewünschte Bis-Säurechlorid **32c**, sondern ließen die Bildung von Polymerem unter Verlust der Bi(tricycloheptan)-Einheiten erkennen.

Auch die Synthese der Dicarbonsäure **32b** durch Zugabe von **28** zu Kohlendioxid-Schnee verlief angesichts der bescheidenen Ausbeute nur wenig befriedi-

gend: Dies dürfte mit der bekannten Labilität des Bicyclo(1.1.0)butan-Systems gegenüber Elektrophilen - und somit auch Spuren von Säure - in Zusammenhang stehen: Die Überführung von **32b** in ein organisches Lösungsmittel setzte die Protonierung des Dicarboxylats **32a** voraus und ließ sie für die Dauer der Extraktion - Dicarbonsäuren sind in organischen Solventien nur mäßig löslich - von einem aciden Medium umgeben sein. Eine Isolierung von **32b** wurde umso schwieriger, je stärker man ansäuerte - bei einem pH-Wert von 1 resultierte ausschließlich Polymeres. SEMMLER⁹⁾ hatte beim Versuch, die Hydroxycarbonsäuren **37** zu synthetisieren, ähnliche Erfahrungen gemacht. Die Hydrolyse des Esters **20** oder **32d** konnte keinen alternativen Weg zu **32b** darstellen, da sie ebenfalls über **32a** verlief.

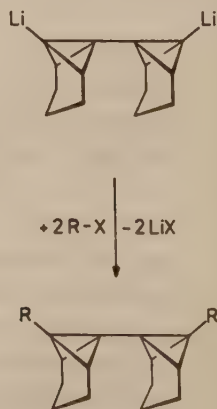


37	a	b
R	H	Me

37

Tabelle 1: Substituentenschlüssel und Ausbeuten an 7,7'-disubstituierten 1,1'-Bi(tricyclo(4.1.0.0^{2,7})heptanen)

	R	X	Ausbeute (%)
31a	Cl	Me ₂ NSO ₂	32
31b	Br	Tos	25
32a	CO ₂ Li	-	x
32b	CO ₂ H	-	<10
32c	CO ₂ Cl	Cl	0
32d	CO ₂ Me	Cl	35
33	Me	I	63
34	SiMe ₃	Cl	78
35	SiMe ₂ H	Cl	73
36	SiMe ₂ Cl	Cl	43



x: nicht isoliert

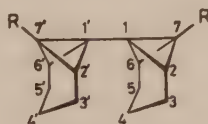
Im Gegensatz zum Grundkörper **8** ließen sich fast alle disubstituierten Systeme problemlos an Luft handhaben. Eine Ausnahme machten hier nur die Dimethyl-Verbindung **33** und das Bis-Chlorsilan **36** - letzteres weniger wegen seiner Sauerstoff-Empfindlichkeit als seiner Hydrolyse-Neigung (über deren präparative Nutzbarkeit siehe Kap. 4.).

1.4. Kernresonanzspektroskopische Daten der 7,7'-disubstituierten 1,1'-Bi-(tricyclo(4.1.0.0^{2,7}) heptane)

Abb. 1 zeigt exemplarisch die Kernresonanzspektren des Bis-Silans **35**.

Tabelle 2 faßt signifikante ¹H- und ¹³C-NMR-chemische Verschiebungen in **31-36** zusammen.

Tabelle 2: ¹H-NMR-Daten für die Flankenprotonen sowie ¹³C-NMR-Daten für die Bicyclo(1.1.0)butan-Untereinheiten in den Systemen **31-36** (δ-Werte in ppm; wenn keine andere Angabe, in CDCl₃)



	R	2-H/6-H 2'-H/6'-H	C-7 C-7'	C-1 C-1'	C-2/C-6 C-2'/C-6'
8	H	2.35	9.90	18.71	42.92
31a	Cl	2.82	38.16	20.81	47.13
31b	Br	2.78	26.53	21.73	48.22
32b	CO ₂ H ^{a)}	3.16	36.80	21.26	44.90
32d	CO ₂ Me	3.31	37.80	22.17	45.86
33	Me	2.08	14.99	18.02	42.71
34	SiMe ₃	2.24 ^{b)}	6.60	27.53	39.98
35	SiMe ₂ H ^{c)}	2.31	5.70	27.93	41.77
36	SiMe ₂ Cl ^{c)}	2.40	8.09	19.89	41.80

a) in (CD₃)₂SO, b) in CCl₄, c) in C₆D₆

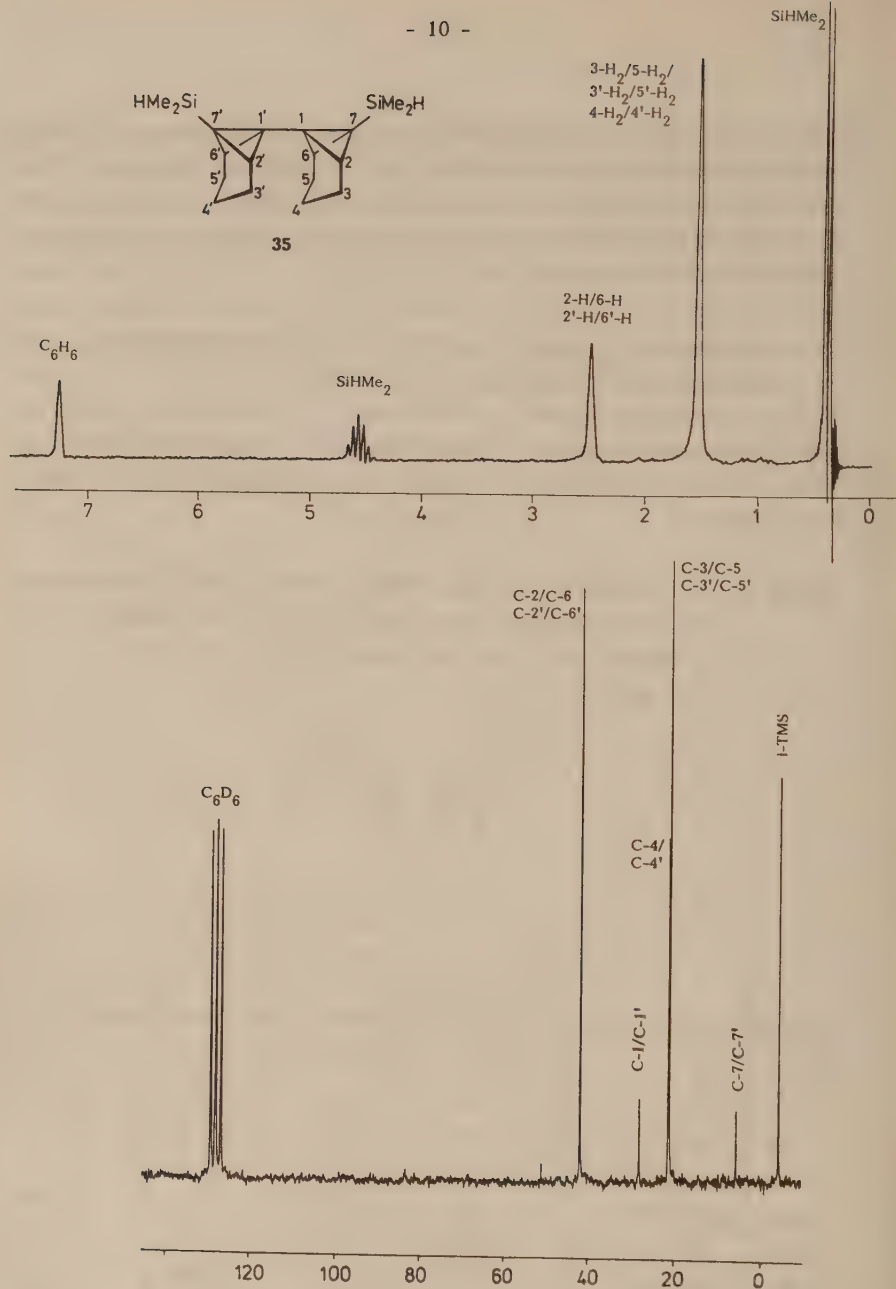


Abb. 1: Kernresonanzspektren von **35** in C_6D_6

oben: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum

unten: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum

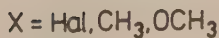
Die Abszisse entspricht hier und in den anderen Abb. der δ -Skala in ppm.

Wie erwartet, erfahren die Protonen 2-H, 6-H und 2'-H, 6'-H Hochfeld- bzw. Tieffeld-Verschiebung - bezogen auf das unsubstituierte **8** - dem jeweiligen Substituenten-Charakter entsprechend. Wegen des Fehlens der Brückenkopf-Protonen 7-H und 7'-H und der damit entfallenden Kopplung zeigten alle betrachteten Systeme im Vergleich zu **8** ein charakteristisches Aufschärfen der Signale für die Flankenprotonen.

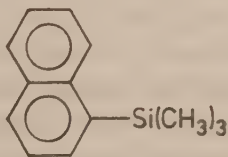
Ebenso weisen die dem Rest R α -ständigen Brückenkopf-Kohlenstoffe C-7 bzw. C-7', verglichen mit der Stamm-Verbindung **8**, starke Verschiebungsdifferenzen auf, die mit der entschirmenden oder abschirmenden Wirkung von R in Einklang stehen. Gleiches gilt für die Absorptionen der β -ständigen Atome C-2, C-6 und C-2', C-6', nur sind die Effekte kleiner.

In der Reihe für die β -Kohlenstoffatome C-1, C-1' fallen die Resonanzen für die silylierten Verbindungen **34-36** auf: Hatten die Silyl-Substituenten an allen bislang betrachteten Zentren die Elektronendichte geringfügig erhöht, riefen sie nun Tieffeld-Verschiebungen hervor, die den Shift durch typische elektronenanziehende Gruppen (vgl. **31** und **32**) sogar übertrafen.

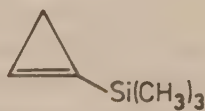
Die Literatur kennt solche Effekte, wenn ein π -System in α -Stellung silyliert ist - **38-40** sind typische Beispiele¹⁰⁻¹²). Als Ursache ist die Befähigung des Siliciums zu $d_{\pi}-p_{\pi}$ -Wechselwirkungen¹³) zu sehen: Sie bedingen den Abzug von Elektronendichte aus dem π -System, was ein Elektronendefizit in β -Position zu Silicium zur Folge hat.



38



39



40

Voraussetzung für eine derartige Orbitalüberlappung ist die geeignete Symmetrie des höchsten besetzten Molekülorbitals (HOMO) der π -Komponente. Bekanntlich besitzt Bicyclo(1.1.0)butan (**26**) ein π -artiges HOMO. Dies geht

nicht nur aus der theoretischen Arbeit von NEWTON und SCHULMAN¹⁴⁾ hervor, nach der der Bicyclo(1.1.0)butan-Zentralbindung ein p-Anteil von 96% zugeschrieben wird, sondern findet experimentelle Bestätigung in einer Reihe von physikalischen Meßgrößen ($^1J_{CH}^7$, ^{13}C - ^{13}C -Kopplungskonstante^{15,16)} sowie erstes adiabatisches Ionisierungspotential (1. IP.)¹⁷⁾. Somit kann auch hier eine solche Wechselwirkung diskutiert werden, die Elektronendichte aus den Bindungen C-1-C-7 bzw. C-1'-C-7' abfließen läßt und die β -Position C-1 bzw. C-1' für **34-36** entschirmt. Abb. 2 zeigt diese Vorstellung für **34** anhand mesomerer Grenzformeln der Valence Bond Theorie.

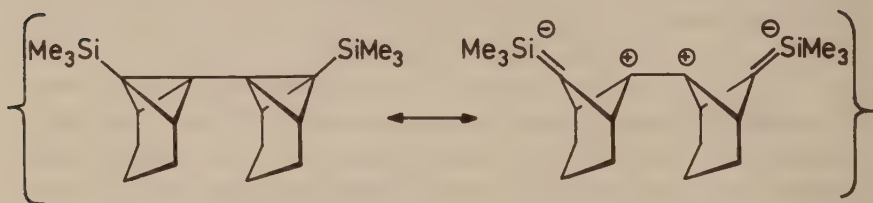


Abb. 2: Mesomere Grenzformeln zur Veranschaulichung des beobachteten Tieffeld-Shifts an den Brückenköpfen C-1 und C-1' in **34**

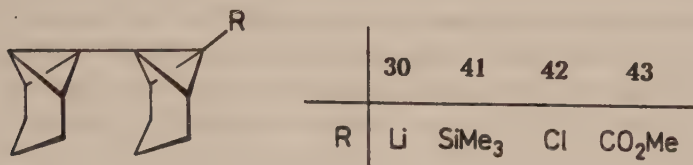
2. 7-Monosubstituierte 1,1'-Bi(tricyclo(4.1.0.0^{2,7})heptane)

2.1. Vorbemerkung

Die Einführung von Substituenten in nur eine Brückenkopf-Position des Dimeren **8** sollte auf typischem Wege gelingen: Überführung von **8** in das Monoanion **30** und dessen Umsetzung mit elektrophilen Reagenzien. Die Funktionalisierbarkeit von **30** steht außer Frage und ist bereits durch ein Beispiel belegt: SZEIMIES und Mitarbeiter^{3c)} erhielten die Monosilyl-Verbindung **41** aus **30** und Trimethylchorsilan. Allerdings wurde **30** auf anderem Wege als durch gezielte Monometallierung von **8** (also dessen Umsetzung mit maximal einem Moläquivalent BuLi) erzeugt: Es stammte aus der Reaktion von 7-Lithio-tricyclo(4.1.0.0^{2,7})heptan (**12**) mit der Chlor-Verbindung **13** im Verhältnis 2:1, also aus der Synthesesequenz für **8**.

Die gezielte Monometallierung von **8** wurde bislang nicht untersucht. Gerade

die effiziente Generierung von **30** war aber von besonderem Interesse im Hinblick auf die geplante Synthese des Tricycloheptan-Tetrameren **25** (vgl. Kap. 6.).



2.2. Gezielte "Monometallierung" von **8**

2.2.1. Qualitative Beobachtungen

Wurde **8** mit 0.9 Moläquivalenten BuLi in Ether binnen 48 Std. bei Raumtemperatur metalliert und anschließend mit 0.9 Moläquivalenten Trimethylchlorsilan versetzt, zeigte das ¹H-Kernresonanzspektrum des Rohmaterials drei verschiedene Spezies an, die sich als das monosilylierte **41**, das bissilylierte **34** und nicht umgesetztes **8** identifizieren ließen. Die Charakterisierung der einzelnen Komponenten ist bei Kenntnis ihrer ¹H-NMR-Spektren zweifelsfrei - je nach Substitutionsgrad weisen die Protonen 2-H/6-H und 2'-H/6'-H unterschiedliche chemische Verschiebungen auf. Allerdings sind die Verschiebungsdifferenzen so klein, daß sich ein exaktes Verhältnis für die Produkte **8**, **34** und **41** nicht angeben ließ. Der Anteil an **41** im Gemisch konnte je nach Ansatz zu etwa 70-80% abgeschätzt werden.

Mit anderen Elektrophilen ergab sich ein ganz ähnliches Bild: Tosylchlorid lieferte ein Gemisch aus Monochlor-Verbindung **42**, Dichlorid **31a** und **8**. Die Struktur von **42** stützt sich nur auf ein ¹H-Kernresonanzspektrum, das jedoch die Charakteristika 7-monosubstituierter Systeme aufweist (vgl. Kap. 2.4.). Die Lage der Absorptionen für die verschiedenen Flankenprotonen der Produkte ließ lediglich erkennen, daß **42** als Hauptprodukt vorlag.

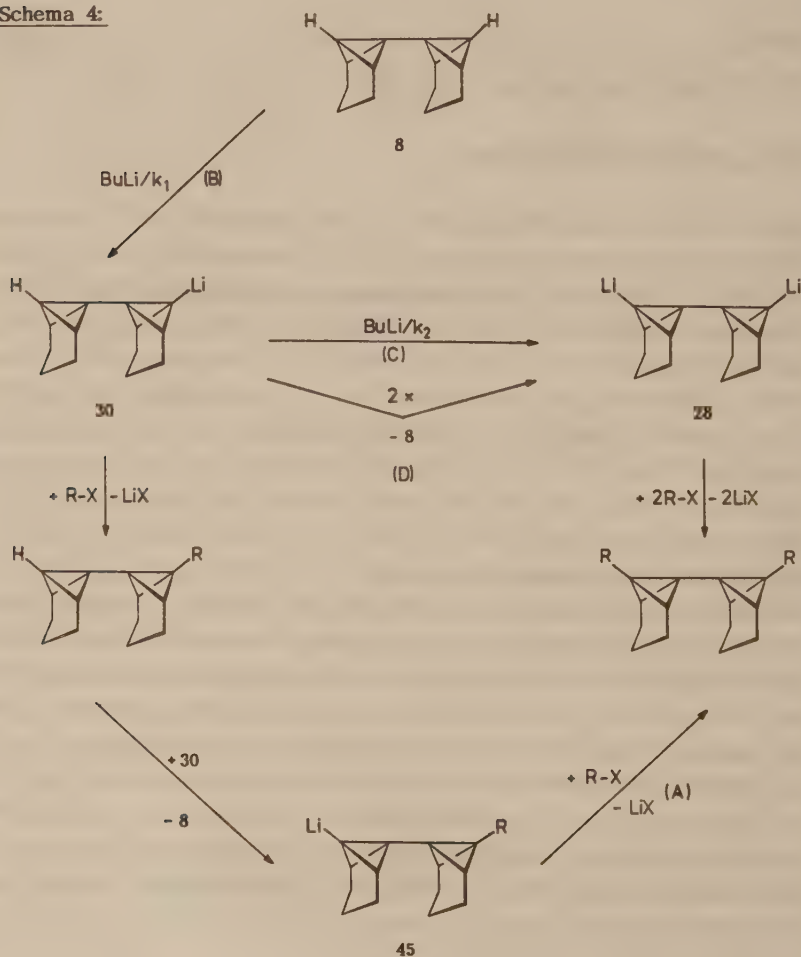
Mit Chlorameisensäure-methylester resultierten der Monoester **43**, Diester **32d** und **8**. Die Konstitution von **43** ist durch die spektroskopischen und analytischen Daten gesichert. Das Verhältnis der Produkte ließ sich ¹H-NMR-spektroskopisch zu 7:1:4.5 (in der oben angegebenen Reihenfolge) bestimmen, was

einem Anteil von 55% an Monoester **43** gleichkommt.

2.2.2. Mögliche Ursachen

Das Auftreten 7,7'-disubstituierter Systeme nach Metallierung von **8** mit Basen-Unterschub und elektrophiler Funktionalisierung ließ komplexere Vorgänge - entweder bei der Umsetzung von Monoanion **30** mit dem Elektrophil oder bereits bei der Metallierung von **8** - vermuten. Schema 4 veranschaulicht verschiedene, zu diskutierende Wege zu **31a**, bzw. **32d**, bzw. **34**.

Schema 4:



Denkbar wäre die Entstehung der Disubstitutions-Produkte durch Umprotonierungs-Vorgänge während der Umsetzung von **30** mit dem Elektrophil gemäß Weg (A). Diesem Prozeß käme umso mehr Bedeutung zu, je acider das primär entstandene Monosubstitutions-Produkt ist. Der geringere Anteil an Monoester **43** gegenüber der Monosilyl-Verbindung **41** in den jeweiligen Produktgemischen könnte als Indiz hierfür gewertet werden: Sicher kann der induktive Effekt des Carbomethoxy-Rests die Acidität des 7'-H oder die Stabilisierung eines anionischen Zentrums an C-7' nicht mehr beeinflussen. Wenn jedoch aufgrund des besonderen Bindungscharakters der Bicyclo(1.1.0)butan-Zentralbindung konjugative Wechselwirkungen zwischen der Carboxyl-Gruppe und den Bicyclo(1.1.0)butan-Einheiten angenommen werden, wie sie in der Literatur für einige substituierte Bicyclo(1.1.0)butane auf der Basis von thermochemischen bzw. spektroskopischen Daten nachgewiesen werden konnten^{2,7,18,19}, sollte **43** acider sein als **41**. Der für **43**, nicht aber **41** im ¹H-Kernresonanzspektrum beobachtete Tieffeld-Shift des 7'-H (jeweils gegenüber dem Grundkörper **8**, vgl. Kap. 2.4.) steht dem nicht entgegen.

Während der Metallierung von **8** mit BuLi lassen sich vor allem zwei Reaktionen in Erwägung ziehen, die neben Monoanion **30** auch Dianion **28** liefern, das im Folgeschritt in das Disubstitutionsprodukt übergeführt wird:

Zu Beginn der Umsetzung von **8** mit BuLi entstandenes **30** besitzt ein weiteres acides Proton. Für den Fall, daß sich die relativen kinetischen Aciditäten des 7'-H von **30** und des 7-H von **8** nicht wesentlich unterscheiden, konkurrieren im weiteren Verlauf der Reaktion zwei acide Spezies um die Base (vgl. Weg (B) und (C)), so daß **28** und **30** im Verhältnis ihrer relativen Bildungsgeschwindigkeiten entstehen.

Auch die Umprotonierung zwischen zwei Spezies **30** über den Weg (D) trüge zur Bildung des Dianions **28** bei. Dies entspräche einer Disproportionierung von **30** zu **28** und **8**. Thermodynamische Überlegungen machen diese Route zwar weniger wahrscheinlich; wenn **28** allerdings durch Schwerlöslichkeit aus dem Gleichgewicht genommen würde, käme diesem Prozeß eine höhere Wahrscheinlichkeit zu.

Insgesamt mußte mit einem Zusammenspiel der hier vorgestellten Reaktionspfade gerechnet werden. Für die eigentliche Zielsetzung, Monoanion **30** selektiv zu erzeugen, stand die Frage im Vordergrund, ob der Genese von **28** im Zuge der Metallierung von **8** Bedeutung zukommt.

2.2.3. Kernresonanzspektroskopie von anionischem Material

Zur Probenvorbereitung wurde **8** mit 0.9 Moläquivalenten BuLi in ca. 1 molarer etherischer Lösung 48 Std. bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Der ausgefallene Feststoff wurde abgefrittet, mit wenig Hexan gewaschen, Hochvakuum-getrocknet und in einem Gemisch aus Tetrahydrofuran (THF) und C_6D_6 im Verhältnis 2:1 gelöst.

Das ^{13}C -Kernresonanzspektrum bei 32 °C zeigte, daß es sich nicht um einheitliches Material handelte. Vor allem zwei Signalgruppen im Bereich für die Kohlenstoffe C-2, C-6 und C-2', C-6' ermöglichten eine eindeutige Identifizierung der Komponenten: Zwei scharfe Linien mit nur gering unterschiedlicher chemischer Verschiebung repräsentierten Monoanion **30** (vgl. Kap. 2.4.). Für das Vorliegen auch von Dianion **28** sprach eine wenig intensive, stark verbreiterte Absorption, wie der Vergleich mit einem Spektrum von unabhängig synthetisiertem **28** bestätigte.

Wurden nicht nur die Kristalle, sondern der Gesamt-Ansatz nach Entfernen des Lösungsmittels vermessen, traten zusätzlich die Resonanzen des Edukts **8** auf. Darüberhinaus änderte sich das Verhältnis **28:30** zugunsten von **28**. Dies dokumentiert ein deutlich verschiedenes Löslichkeitsverhalten von Mono- und Dianion, das möglicherweise auf eine wesentlich höhere Aggregation von **30** als von **28** hinweist. Da offensichtlich nicht **28** das schwerer lösliche Anion ist, kommt der oben in Erwägung gezogenen Disproportionierung von **30** wohl weniger Bedeutung zu.

Diese Ergebnisse belegen, daß die Lithiierung von **8** mit einem Unterschuß an BuLi auch Dianion **28** hervorbringt.

2.2.4. Basen-Variation

Unter dem Aspekt der thermodynamischen Aciditäten von **8** und **30** erscheint eine Konkurrenz zwischen Mono- und Dilithiierung von **8** durchaus plausibel, hatte doch die gezielte Erzeugung des 1,4-Dianions **28** mit BuLi in Ether keine Schwierigkeiten bereitet. Wenn das Auftreten von **28** tatsächlich eine Folge der nur wenig verschiedenen thermodynamischen Aciditäten der Brückenkopfprotonen von **8** und **30** war, sollte das Verhältnis **30:28** abhängig sein von der Basizität der für die Metallierung eingesetzten Organometall-Verbindung. Für stärkere Basen als BuLi in Ether war eine geringere Selektivität bezüglich der beiden aciden Protonen zu erwarten - die Zweit-Metallierung von **30**

sollte zunehmen. Allerdings setzt dies voraus, daß die thermodynamischen und kinetischen Aciditäten für **8** sowie **30** korrelieren - wovon ganz allgemein für CH-acide Verbindungen nicht unbedingt ausgegangen werden kann²⁰⁾.

2.2.4.1. Analytik

Die Fragestellung der selektiven Metallierung von **8** zu **30** mit möglichst geringen Anteilen von **28** erfordere ein Verfahren, das es erlaubt, das Verhältnis **30:28** direkt zu bestimmen. Die ¹H-NMR-Spektroskopie kann eine geeignete Methode darstellen, Metallierungsvorgänge qualitativ und auch quantitativ zu erfassen. So gelang es z.B. SCHLÜTER²¹⁾ auf diesem Wege, die relativen Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion mehrerer Bicyclo(1.1.0)butan-Derivate, darunter auch Tricycloheptan **6**, mit BuLi in Ether unter Bedingungen pseudoerster Ordnung zu ermitteln. Neben anderen Voraussetzungen ist für eine ¹H-NMR-spektroskopische Ausbeute-Bestimmung die ausreichende Löslichkeit der fraglichen Spezies zwingend. In Ether als Solvens war dies für **30** aber nicht gegeben. In THF kam es zur Überlagerung signifikanter Anionen-Signale mit Lösungsmittel-Banden.

Da keine Möglichkeit bestand, direkt die Verteilung zwischen den unterschiedlich metallierten Systemen sichtbar zu machen, mußte auf die elektrophile Funktionalisierung der Anionen zurückgegriffen werden. Dabei kam nur ein Elektrophil in Betracht, das zu hohen Konversionen von **28** und **30** führt. Deuteriumoxid und Trimethylchlorsilan erfüllen diese Voraussetzung; ersteres würde zwar praktisch quantitativen Umsatz garantieren, jedoch unterschiedlich substituierte Systeme liefern, die im ¹H-Kernresonanzspektrum nicht zu unterscheiden sind.

Die Produktanalyse nach Silylierung von **28** und **30** mußte sich, wie schon in Kap. 2.2.1., auf die Angabe des Anteils an monosilyliertem **41** beschränken. Als Meßbande diente die Absorption für 2'-H und 6'-H, die sich annähernd grundliniengetreunt von den übrigen Signalen im Bereich für die Flankenprotonen abhob.

Das Vorgehen, aus den so gewonnenen Produktverteilungen auf die Zusammensetzung des anionischen Materials zurückzuschließen, hält nicht jeder Kritik stand: Wie bereits früher erwähnt, könnten Umprotonierungs-Vorgänge während der Reaktion von Anion und Elektrophil Bedeutung haben. Auch ließe sich an den Fall denken, daß sich die Silylierungen von **30** und **28** in ihren Reaktionsgeschwindigkeiten stark unterscheiden und mit raschen Umprotonie-

rungen gekoppelt sind. Bei verschiedenen Verteilungen zwischen den beiden Anionen, aber immer gleichem Elektrophil, sollten derartige Effekte eigentlich gleichgerichtet sein - und sich ein Trend ablesen lassen können.

2.2.4.2. Ergebnisse

Wurde **8** mit 0.9 Moläquivalenten verschiedener Basen bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht und anschließend mit Trimethylchlorsilan versetzt, resultierten die in Tabelle 3 angegebenen relativen Ausbeuten an **41**.

Tabelle 3: Anteile an **41** in Abhängigkeit vom Metallierungs-Agens

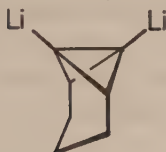
Metallierungs-Agens	Metallierungs-Dauer	41 (rel. Ausbeute)
BuLi/Hexan	5 d	keine Reaktion
BuLi/Ether	48 h	75%
BuLi/KO ^t Bu ^{a)} /Hexan	24 h	60%
BuLi/TMEDA ^{b)} /Ether	24 h	20%

a) Kalium-tert-butylat, b) Tetramethylethylendiamin

Daß mit BuLi in Hexan keine Reaktion erfolgte, war nicht unerwartet: Auch das monomere Tricycloheptan **6** läßt sich mit dieser Base nicht in sein Anion **12** überführen.

Die Basizitäten der übrigen Organometall-Verbindungen nehmen in der angegebenen Reihenfolge von oben nach unten zu - und gehen parallel mit einer Abnahme an monosilyliertem **41**. Deutlich fällt vor allem der Unterschied zwischen BuLi/Ether und BuLi/TMEDA/Ether aus und läßt sich als Hinweis auf die Entstehung von Dianion **28** durch Zweitmetallierung des Monoanions **30** werten. Wenig Aussagekraft hingegen - berücksichtigt man Fehlergrenzen von $\pm 10\%$ - besitzen die sehr ähnlichen Ergebnisse für BuLi/Ether und BuLi/KO^tBu/Hexan. Sie täuschen einen nur sehr geringen Unterschied in den Basizitäten vor, der sicher keine Realität besitzt. Als Kriterium hierfür mag die Dilithiierung von Tricycloheptan **6** zu **44** stehen, die thermodynamisch weniger günstig ist als die Dilithiierung von **8**: Während sich **6** mit zwei Moläquivalenten BuLi in Ether nur zu etwa 15% in **44** überführen ließ²¹⁾, lieferte

das BuLi/KO^tBu-Gemisch in Hexan immerhin ca. 50% an **44**. Trotz des kinetischen Faktors, der die Zweifachmetallierungen von **6** und **8** unterscheidet, bleibt das Ergebnis für **8** fraglich und läßt an einen Einfluß von Gegenion und Lösungsmittel auf die elektrophile Derivatisierung von **28** und **30** denken.



44



45

2.2.5. Zusammenfassung

Die Metallierung von **8** mit 0.9 Moläquivalenten BuLi in Ether liefert nicht nur das gewünschte Monoanion **30** sondern auch in untergeordnetem Maße Dianion **28**, wie direkt durch ¹³C-NMR-Kernresonanzspektroskopie gezeigt werden konnte. Das Verhältnis **30:28** (indirekt bestimmt durch Silylierung) variierte mit der Basizität des Metallierungs-Agens: Mit stärkeren Basen als BuLi in Ether resultierte weniger Monoanion **30**. Dies scheint darauf hinzuweisen, daß aufgrund der thermodynamischen und kinetischen Acidität des 7'-H von **30** die Zweitmetallierung von **30** mit der Erstmetallierung von **8** konkurriert. Ob auch intermolekulare Austauscheffekte zwischen den Spezies **30** für die Bildung von **28** verantwortlich sind, konnte nicht entschieden werden, da es an einer geeigneten analytischen Methode mangelte. Das Silylierungsexperiment von SZEIMIES und Mitarbeitern^{3c)} steht dem jedoch eher entgegen, da im Rahmen der ¹H-NMR-Nachweisgrenzen kein bissilyliertes **34** gefunden wurde. Unklar bleibt auch, ob Umprotonierungs-Reaktionen während der Umsetzung von **30** mit elektrophilen Reagenzien an der Entstehung disubstituierter Produkte beteiligt sind und die via Funktionalisierung ermittelten Verhältnisse **30:28** zugunsten von **28** verfälschen.

Bleibt nachzutragen, daß sich das Tricyclohexan-Dimere **7** ebenfalls nicht gezielt an nur einer Brückenkopf-Position lithiieren ließ²³⁾.

Obwohl Monoanion **30** deutlich bevorzugt vor Dianion **28** ent-

stand, eigneten sich die Umsetzungen des Anionen-Gemisches mit Elektrophilen nicht für den präparativen Zugang zu 7-monosubstituierten Systemen: Die in Kap. 2.2.1. vorgestellten Elektrophile lieferten ausnahmslos Produkte, deren Auftrennung in die einzelnen Komponenten nur unbefriedigend gelang.

2.3. Alternative Wege zu 7-monosubstituierten 1,1'-Bi(tricyclo (4.1.0.0^{2,7}) - heptanen)

2.3.1. Via 30 aus der Synthese von 8

30 auf dem Weg über das Brückenkopf-Olefin **14** zu erzeugen und mit Elektrophilen zu funktionalisieren - so wurde ja die Monosilyl-Verbindung **41** erstmals erhalten - konnte keinen ökonomischen Ausweg zur oben diskutierten "Monometallierung" von **8** darstellen. Für Elektrophile, die zu schlechterem Umsatz als Trimethylchlorsilan führen, würden Gemische aus der gewünschten monosubstituierten Verbindung und Ausgangsmaterial **8** resultieren. Daß ihre Trennung Schwierigkeiten bereitet, hatten die eigenen Versuche bereits gezeigt.

2.3.2. Via Dianion 28

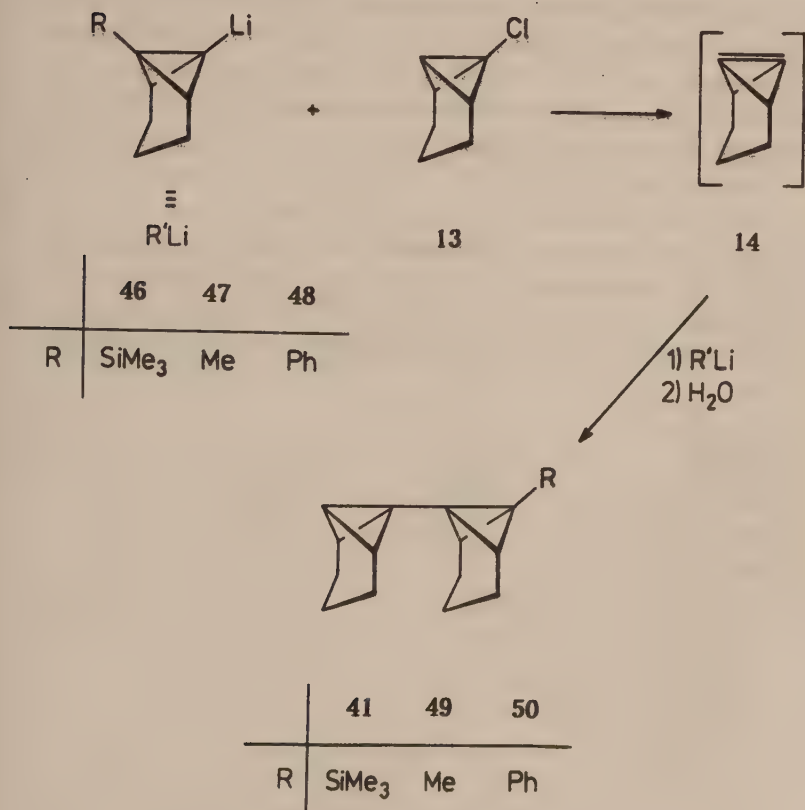
Die Funktionalisierung beider anionischer Zentren von **28** sollte zweistufig ablaufen. Bei ausreichend unterschiedlichen reaktiven Reaktionsgeschwindigkeiten von Dianion **28** und Anion **45** ließe sich bei Umsetzung von **28** mit nur einem Moläquivalent Elektrophil ausschließlich das monosubstituierte Produkt erhalten.

Wurde **8** jedoch unter den üblichen Bedingungen in **28** überführt und anschließend mit einem Moläquivalent Trimethylchlorsilan umgesetzt, ließ sich im ¹H-NMR-Kernresonanzspektrum des Rohprodukts die Entstehung von **41** und **34** neben unverbrauchtem **8** erkennen. Der Anteil an **41** lag bei 65%.

2.3.3. Einführung der Substituenten vor Verknüpfung der beiden Tricycloheptan-Einheiten

Die erfolgreiche Synthese des Trimeren **11** durch Umsetzung des Dianions **28** mit der Chlor-Verbindung **13**^{3c)} hatte bewiesen, daß auch substituierte Tricycloheptane geeignet sein können, das Brückenkopf-Olefin **14** zu generieren und sich nucleophil daran zu addieren. Beliebige Substituenten am Tricycloheptan sollten demgemäß zu 7-monosubstituierten Derivaten von **8** führen, wie Schema 5 veranschaulicht,

Schema 5:



2.3.3.1. Ergebnisse

Aufgrund der nötigen Metallierung der 7-substituierten Tricycloheptane an C-1 blieb die Wahl der Reste R auf solche beschränkt, die sich unter den Bedingungen der Metallierung mit einer metallorganischen Base nicht verändern; die hier ausgewählten Substituenten R sind in Schema 5 aufgeführt.

Tabelle 4 gibt eine Übersicht über die durch Umsetzung von jeweils zwei Moläquivalenten **46-48** mit einem Moläquivalent **13** erzielten Ausbeuten an den 7-monosubstituierten Systemen **41**, **49** und **50**. Zum Vergleich werden auch Resultate aus bereits bekannten Eliminierungs-Additions-Sequenzen angegeben.

Die Konstitution von **49** ist durch spektroskopische und analytische Daten gesichert. Für **50** liegt lediglich ein ^1H -Kernresonanzspektrum vor, das aber die Charakteristika 7-monosubstituierter Bi(tricycloheptane) (vgl. Kap. 2.4.) trägt.

Tabelle 4: Isolierte Ausbeuten an 7-monosubstituierten Bi(tricycloheptanen) über den Eliminierungs-Additions-Weg

R'Li	Verhältnis R'Li: 13	R	Produkt	Ausbeute (%)
12	4.5:1	H	8	30 ^{a)}
12	7:1	H	8	68 ^{b)}
28	1:1	6	11	15 ^{b)}
47	2:1	Me	49	31
46	2:1	SiMe ₃	41	7
48	2:1	Ph	50	5

a) Lit. 3a), b) Lit. 3c)

2.3.3.2. Diskussion

Einzig Methyl-Verbindung **49** ließ sich in befriedigender Ausbeute gewinnen. Raumerfüllendere Substituenten am Tricycloheptan reduzierten die Effizienz der Syntheseroute stark.

Eine Analyse, welchen Einfluß die Substituenten auf die Eliminierungs-Additions-Reaktion ausüben, muß an verschiedenen Stellen der Reaktions-Sequenz ansetzen:

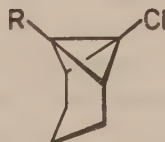
Die quantitative Erzeugung des Brückenkopfolefins **14** aus dem Chlorid **13** erfordert zum einen ausreichend Basen-Äquivalente und zum anderen ausreichende Basizität der eingesetzten Organolithium-Verbindung. Nach den Umsetzungen von **46-48** mit **13**, wäßriger Aufarbeitung und Destillation konnte in den jeweiligen Vorläufen im Rahmen der ^1H -NMR-Genauigkeit kein **13** mehr nachgewiesen werden. Der vollständige Verbrauch von **13** allein spricht jedoch noch nicht für die Bildung von **14**: Alternativ zur Chlorwasserstoff-Eliminierung aus **13** könnten die Anionen **46-48** mit **13** auch im Sinne von Halogen/Metall-Austausch reagieren. GAREISS²³⁾ hatte bei der analogen Synthese der Methyl-Verbindung **51** neben dem gewünschten Reaktionsverlauf auch Evidenzen für den Halogen/Metall-Austausch an Chlorid **52** beobachtet. Ebenso könnten sich **46-48** mit **13** zu Tricycloheptyl-Lithium **12** und den chlorierten Systemen **53-55** umsetzen, **12** mit noch vorhandenem **13** in der üblichen Weise zu Anion **30** abreagieren. Es wurden aber für keines der Beispiele nach Hydrolyse Anzeichen für das Vorliegen von **8** bzw. **53-55** erhalten.



51



52



	53	54	55
R	SiMe ₃	Me	Ph

Die Addition der Organolithium-Verbindung an das Brückenkopf-Olefin **14** muß mit dessen Polymerisation konkurrieren können, wenn es zur Verknüpfung der beiden Tricycloheptan-Einheiten kommen soll. Dies ist nur bei hinreichender Nucleophilie der Anionen **46-48** gewährleistet, die sich allerdings nur schwer abschätzen läßt. Auch eine sterische Komponente könnte ausschlaggebend sein, vergleicht man, daß die Ausbeute-Abnahme einhergeht mit einem größeren Raumbedarf der Substituenten. Zumindest im Falle der Silyl-Verbindung **41** deutet das zu ca. 70% reisolierte 1-Trimethylsilyl-tricyclo (4.1.0.0^{2,7})heptan darauf hin, daß die lithiierte Spezies **46** als Abfänger für **14** nur wenig geeignet ist.

Wie aus Tabelle 4 ebenfalls hervorgeht, hängt die Effizienz des Eliminierungs-Additions-Weges bei der Darstellung von **8** stark vom Verhältnis Nucleophil (**12**) zu Chlorid **13** ab. Für die Synthese von **41** und **50** könnte der Einsatz eines großen Überschusses an **46** bzw. **48** daher ebenfalls zu besseren Ausbeuten führen, was im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht untersucht wurde.

2.4. Kernresonanzspektroskopie 7-monosubstituierter Bi(tricycloheptane)

Abb. 3 zeigt stellvertretend die Kernresonanzspektren der Monomethyl-Verbindung **49**.

In Tabelle 5 ist eine Übersicht über die ¹H-NMR-chemischen Verschiebungen der Protonen 2-H/6-H, 2'-H/6'-H und 7'-H und der δ -Werte für die Bicyclo-(1.1.0)butan-Untereinheiten in den ¹³C-NMR-Spektren von **41-43**, **49** und **50** gegeben.

Die ¹H-NMR-Spektren weisen jeweils zwei Signale unterschiedlicher chemischer Verschiebung für die Flankenprotonen 2-H/6-H und 2'-H/6'-H auf. Ihre Zuordnung ist mehrfach gesichert; zum einen erfahren die Absorptionen der Flanken-Protonen der unsubstituierten Molekülhälfte praktisch keinen Einfluß durch den Substituenten, zum anderen zeigen 2-H und 6-H im Vergleich zum Grundkörper **8** dem Substituenten-Charakter entsprechende Shifts. Zusätzlich ließen die verschiedenen Halbhöhenbreiten der beiden engen Multipletts eine klare Unterscheidung zwischen substituierter und unsubstituierter Molekülhälfte treffen.

Anders als 2'-H und 6'-H erfährt das ebenfalls δ -ständige Brückenkopf-Proton 7'-H in **42** und **43** deutliche Tieffeld-Verschiebung gegenüber **8**, die sich nicht durch induktive, wohl aber mesomere Effekte verstehen läßt (vgl. früher).

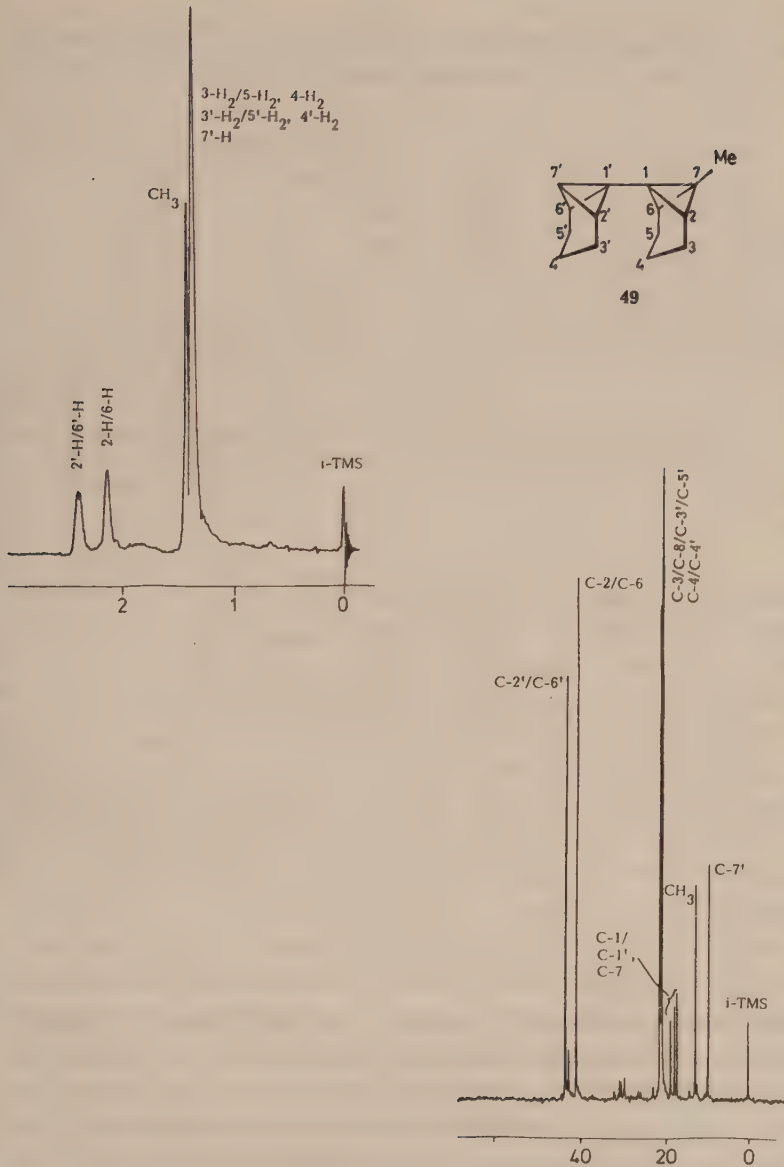
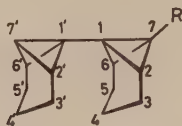


Abb. 3: Kernresonanzspektren von 49

oben: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in C_6D_6

unten: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum in C_6D_6

Tabelle 5: Signifikante δ -Werte (in ppm) in den ^1H - und ^{13}C -Kernresonanzspektren 7-monosubstituierter Systeme



R	H ^{a)} 8	SiMe ₃ ^{a)} 41	Me 49	Ph 50	Cl 42	CO ₂ Me 43
2-H/6-H	2.35	2.21	2.08	2.95	2.64	3.15
2'-H/6'-H	2.35	2.42	2.35	2.23	2.46	2.44
7'-H	1.17	1.12	b)	1.08	1.53	1.50
C-7	9.90	7.94	17.99	*	*	41.89
C-7'	9.90	9.87	9.75	*	*	11.48
C-1	18.71	28.44	18.90	*	*	22.26
C-1'	18.71	18.20	17.39	*	*	16.96
C-2/C-6	42.92	40.19	43.43	*	*	46.46
C-2'/C-6'	42.92	40.92	40.92	*	*	40.95
Solvens	CDCl ₃	C ₆ D ₆	CDCl ₃	C ₆ D ₆	CDCl ₃	CDCl ₃

a) Lit. 3c), unter dem engen Multipllett für die Methylenprotonen, * nicht bekannt

In den ^{13}C -NMR-Spektren werden die α -Kohlenstoffatome C-7 und die β -Positionen C-2/C-6 und C-1, wie schon für die 7,7'-disubstituierten Systeme gefunden (vgl. Kap. 1.4.), gleichsinnig durch den Substituenten beeinflusst, ausgenommen C-1 in **41**. Dort kommt wieder der β -Effekt von Silicium durch Tieffeld-Verschiebung zum Ausdruck. Die Shifts für C-1' sind im Einklag mit empirischen Verschiebungs-Inkrementen für γ -Positionen²⁴⁾ entgegengesetzt gerichtet. Hingegen sind die unterschiedlichen Einflüsse auf C-7' und C-2'/C-6' unklar.

Als Vergleichsgrundlage für Anion **33** besitzen die δ -Werte des lithiierten

Monomeren **12**²¹⁾ mehr Aussagekraft, als die des Grundkörpers **8**; Daten finden sich in Tabelle 6.

Tabelle 6: ¹³C-Δδ-Werte (in ppm) für **30** und **12** in THF, wobei gilt:
 $\Delta\delta = \delta(\mathbf{30}) - \delta(\mathbf{8})$ bzw. $\Delta\delta = \delta(\mathbf{12}) - \delta(\mathbf{6})$

	C-7	C-1	C-2/C-6	C-3/C-5	C-4
30	-0.34	5.3	0.36	0.85	1.5
12 ^{a) b)}	-2.2	10.4	0.10	2.7	1.0

a) entgegen der Nomenklatur sei hier das lithiierte Kohlenstoffatom C-7, b) Lit. 21)

Die Effekte bei Lithiierung eines Brückenkopfes in den Kohlenwasserstoffen **8** und **6** sind erwartungsgemäß gleichgerichtet, wobei mit Ausnahme von C-4 die Verschiebungsdifferenzen für **30** kleiner sind als für **12**. Am deutlichsten fällt in beiden Systemen der Einfluß auf den β-Kohlenstoff C-1 aus, der Tieffeld-Verschiebung bewirkt. Bereits für **12** und andere 1-Lithio-bicyclo(1.1.0)-butane wurde ein Konzept erstellt, das die Entschirmung des β-C plausibel macht²¹⁾ und auch für **30** nicht versagt: Denkbar ist das Einmischen eines symmetriegerechten, leeren 2p-Orbitals von Lithium in das π-artige HOMO des Bicyclobutan-Teils. Dadurch fließt Elektronendichte aus der Zentralbindung in die Kohlenstoff-Lithium-Bindung ab, am β-Kohlenstoff C-1 resultiert ein Elektronendefizit (man vgl. die Analogie bei Silicium-Substitution durch Wechselwirkung mit einem freien d-Orbital, siehe Abb. 2). In **30** wird dieses durch die formale Alkyl-Substitution an C-1 teilweise kompensiert, was den geringeren Tieffeldshift gegenüber **12** erklärt. Alle anderen Differenzen zwischen **30** und **12** lassen vor allem an Aggregations-Phänomene denken. Daß die Resonanzen der unsubstituierten Molekülhälfte in **30** keinerlei Verschiebung erfahren, wird angesichts der nur geringen Shifts in der lithiierten Molekülhälfte verständlich.

3. Elektrophile Additionen an substituierte 1,1'-Bi(tricyclo(4.1.0.0^{2,7})heptane)

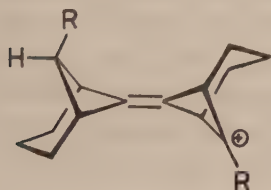
3.1. Einführung

Säurekatalysierte Solvolysen von Bicyclo(1.1.0)butan (**26**) und Derivaten, typisch ionische Reaktionen, in deren Primärschritt die Bicyclo(1.1.0)butan-Einheit von einem Proton elektrophil angegriffen wird, führen zu Additions-Produkten, die sich vom Cyclobutyl- (**56**) oder Cyclopropylcarbinyl-Kation (**57**) ableiten; in wenigen Fällen, und dann auch nur untergeordnetem Maße, wird das Nucleophil auch von einem Allylcarbinyl-Kation (**58**) aufgenommen^{7,9,25-30}. Während Addukte mit Cyclobutyl-Struktur eher auf den Angriff des Elektrophils auf die Bicyclo(1.1.0)butan-Zentralbindung rückschließen lassen, kommt für die Entstehung von Systemen, die aus **57** oder **58** hervorgehen, entweder die Spaltung einer Seitenbindung, oder aber der zentralen Bindung, gefolgt von Gerüst-Umlagerung in Betracht³¹. In Analogie zu anderen Reaktionen, die zu carbeniumionischen Zwischenstufen führen, beeinflussen auch Substituenten am Bicyclobutan-Gerüst Angriffs-Weg und Umlagerungstendenz - worauf hier aber nicht näher eingegangen werden soll.

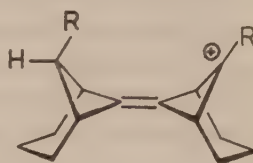
**56****57****58**

Einblick in das Verhalten 1,1'-gekuppelter Bisbicyclo(1.1.0)butane gegenüber elektrophilen Reagenzien bieten die Umsetzungen des Tricycloheptan-Dimeren **8** mit Methanol und Eisessig, die ausschließlich im Sinne von 1,4-Addition zu den trans-/cis-isomeren Binorpinylidenen **17b/18b** und **17d/18d** geführt hatten^{3b,c}. Ihre Konstitution läßt einerseits vermuten, daß an den Reaktionen ausschließlich die zentralen Bindungen der beiden Bicyclobutan-Unterheiten beteiligt waren, und dokumentiert zum anderen, daß die Nucleophile von den Carbeniumionen **59a** und **60a** nur von der Sechsringsseite her aufgenommen wurden. Aus der Struktur der Addukte **17c/18c** nach Anlagerung von

Methan(D)ol war ersichtlich, daß der Angriff des Deuterium-Ions auf den Brückenkopf C-7 in **8** stereoselektiv von der endo-Seite unter Inversion der Konfiguration am Angriffszentrum erfolgt war. Ein ähnlicher stereochemischer Verlauf war auch früher schon bei Umsetzungen des Monomeren **6** mit elektrophilen Reagenzien beobachtet worden²⁹⁾.



59



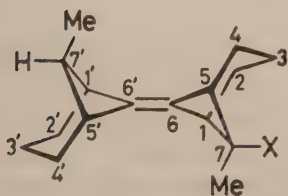
60

59/60	a	b	c
R	H	Me	CO ₂ Me

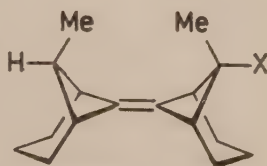
3.2. Verhalten 7,7'-disubstituierter Bi(tricycloheptane) gegenüber Elektrophilen

3.2.1. Dimethyl-Verbindung **33**

Die Umsetzung von **33** mit Methanol und einer Spur konz. Schwefelsäure lieferte in 65proz. Ausbeute den Methylether **61a**, dessen Binorpinyliden-Struktur schlüssig aus den Kernresonanzspektren folgt.



61

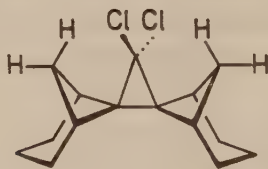


62

61/62	a	b
X	OMe	OAc

Die Zuweisung der endo-Konfiguration für das 7'-H ergab sich aus dem ^1H -NMR-Spektrum und stützt sich auf ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchungen an 6-ständig substituierten Norpinanen^{32,33}). Diese haben gezeigt, daß Signale von exo-6-Protonen als Triplets, diejenigen der endo-6-Wasserstoffatome als Dubletts erscheinen. Das 7'-H in **61a** war bei $\delta = 1.64$ zu einem Quartett mit $J = 6$ Hz aufgespalten; die Kopplung resultiert aus der Wechselwirkung mit der Methylgruppe an C-7', die ihrerseits als Dublett mit $J = 6$ Hz bei $\delta = 1.14$ registriert wurde. Daß das Signal für 7'-H durch 1'-H und 5'-H nicht weiter aufgespalten wird, ist nur mit seiner endo-Stellung zu vereinbaren, da nur die Interplanarwinkel endo-7'-H-C-7'-C-1'-1'-H und endo-7'-H-C-7'-C-5'-5'-H, nicht aber die entsprechenden für exo-7'-H, nahe bei 90° liegen.

Weder das ^1H - noch das ^{13}C -Kernresonanzspektrum gaben Aufschluß über die Konfiguration an C-7, ebensowenig über cis- oder trans-Anordnung der beiden Bicyclo (3.1.1) hept-1-yliden-Einheiten. Daß das ^{13}C -NMR-Spektrum nur einen einzigen Satz von 13 Linien aufweist, läßt allerdings die Aussage zu, daß nur eines der vier möglichen Stereoisomeren entstanden war. In Anlehnung an die Produkte von Eisessig- und Methanol-Addition an **8**, für die die endo-Stellung der Heterosubstituenten eindeutig aus den ^1H -NMR-Spektren hervorging, wurde auch für **61a** die endo-Position für die Methoxy-Gruppe festgelegt. Für die Geometrie an der Doppelbindung fehlen Entscheidungs-Kriterien, jedoch wurde der trans-Struktur **61a** gegenüber dem cis-Isomeren **62a** der Vorzug gegeben.



63

Die beiden Isomeren **17a** und **18a**, die der Reduktion von **8** entstammen, hatten sich auf chemischem Wege unterscheiden lassen^{3c)}. Nur das cis-Isomere **18a** wurde durch Dichlorcarben zu **63** cyclopropaniert; in **17a** ist der Angriff auf die Doppelbindung sterisch gehindert. Im Falle von **61a** oder **62a** führte

dies zu keiner Aussage: Zwar wurde nach Umsetzung mit Kalium-tert-butylat und Chloroform nur Ausgangsmaterial isoliert, was in Analogie zu **17a** und **18a** auf die trans-Struktur des Adduktes hinweisen würde, aber anhand eines Molekülmodells kann nicht entschieden werden, ob nicht etwa auch in **62a** die Doppelbindung durch die beiden exo-Methyl-Gruppen vor dem Angriff des Carbens abgeschirmt ist.

Auch für die in der Folge vorgestellten Additionsprodukte des Binorpinyliden-Typs blieben die Stellung des an C-7 fixierten Nucleophils und die Anordnung an der Doppelbindung unklar; es wurden die **61a** entsprechenden Zuweisungen getroffen, sofern stereochemische Einheitlichkeit des Materials gegeben war.

Die Reaktion mit Essigsäure führte **33** in das Acetat **61b** über, das zu 45% isoliert wurde. Seine Struktur gründet sich auf die spektroskopischen und analytischen Daten.

Die Konfiguration an C-7' ließ sich dem ^1H -NMR-Spektrum nicht entnehmen, da sich das Signal des 7'-H nicht aus dem Multipllett für die Methylenprotonen bei $\delta = 1.03\text{--}2.19$ abhob. Die bisherigen Kenntnisse über den stereochemischen Verlauf des elektrophilen Angriffs auf Bicyclo(1.1.0)butane, die sich auch in den hier vorgestellten Ergebnissen wiederfinden, rechtfertigen aber, ihm die endo-Stellung zuzuschreiben. Das ^{13}C -Kernresonanzspektrum zeigt nur einen Satz von 14 Linien, der keine Isomere bezüglich Doppelbindung und Konfiguration an C-7 und C-7' zuläßt.

Bleibt zu ergänzen, daß, ungeachtet der nur mäßigen isolierten Ausbeute an **61b**, das ^1H -NMR-Spektrum der Rohsubstanz keine weiteren definierten Produkte anzeigte.

3.2.2. Diester 32d

3.2.2.1. Ergebnisse

Die säurekatalysierte Methanolyse von **32d** bei Raumtemperatur lieferte drei Produkte im Verhältnis 2:2:1, denen aufgrund von Kernresonanz- und Massenspektren die Strukturen **64a**, **65a** und **66a** zukommen. **64a**–**66a** konnten nach präparativer Schichtchromatographie auf Kieselgel zu 26, 32 und 14% isoliert werden.

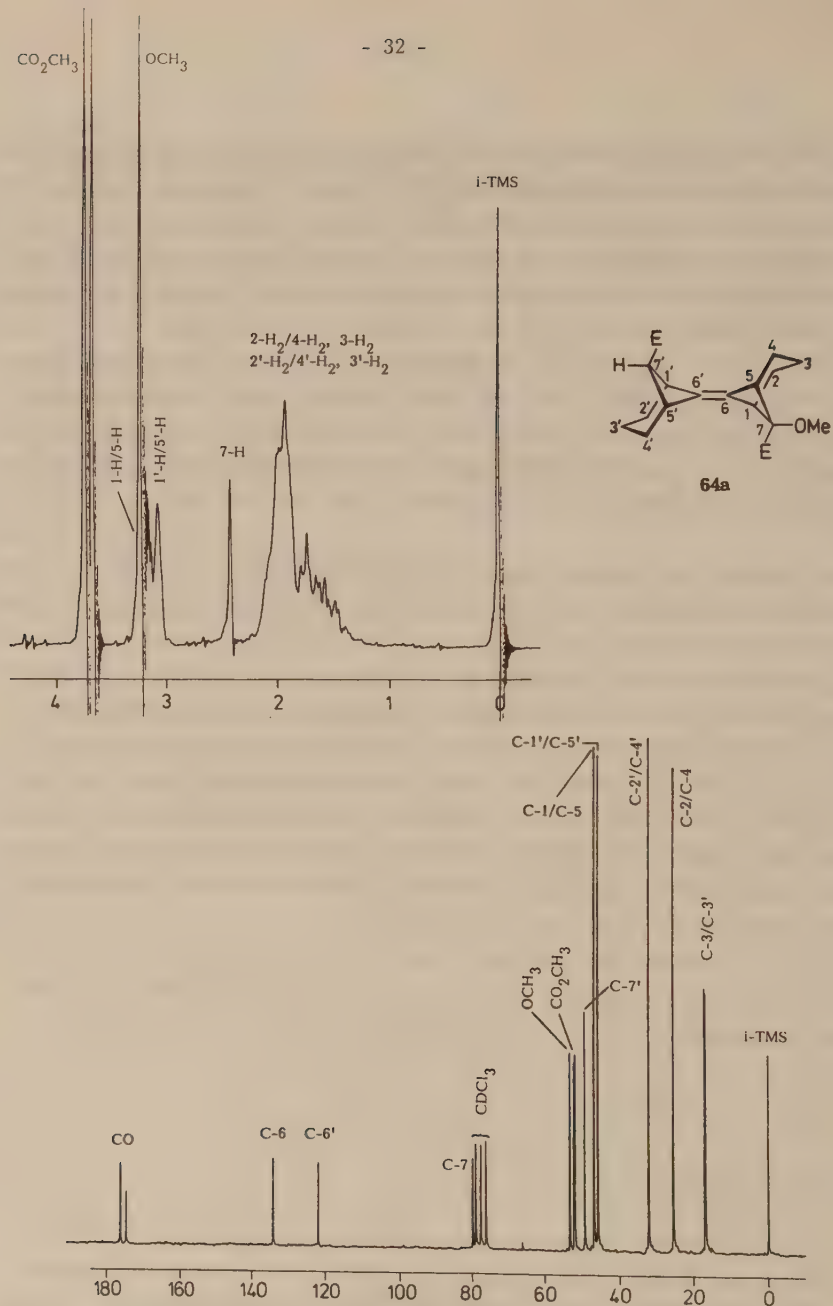
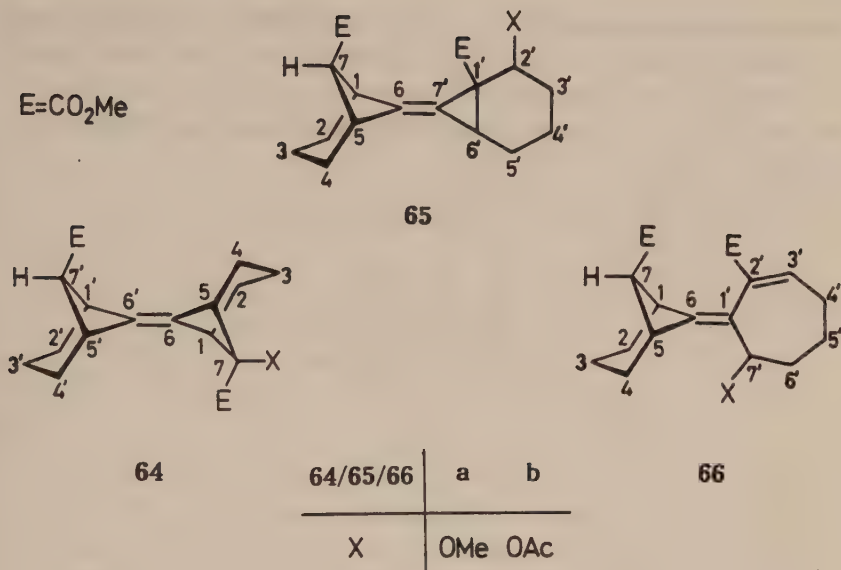


Abb. 4: Kernresonanzspektren von **64a** in CDCl_3
 oben: ^1H -NMR-Spektrum
 unten: ^{13}C -NMR-Spektrum



Die endo-Stellung der Protonen $7'-H$ in **64a** und $7-H$ in **65a** und **66a** folgte schlüssig aus den 1H -NMR-Spektren, in denen die Vierring-Protonen des Bicyclo(3.1.1)hept-1-yliden-Teils als Singulett bei $\delta = 2.40$ (**64a**) bzw. $\delta = 2.43$ (**65a** und **66a**) registriert wurden. Während die Brückenköpfe $1'-H/5'-H$ in **64a** als enges Multiplett bei $\delta = 3.06$ absorbierten, kommt der Verlust der Symmetrie auch des Bicyclo(3.1.1)hept-1-yliden-Teils in **65a** und **66a** durch Multipletts für $1-H$ und $5-H$ bei $\delta = 3.00-3.20$ (**65a**) bzw. $\delta = 2.68-3.98$ (**66a**) zum Ausdruck. Entsprechend weisen die ^{13}C -NMR-Spektren für **65a** und **66a** 19 Linien auf; das ^{13}C -Kernresonanzspektrum von **64a** hingegen enthält nur einen Satz von 15 Linien, der die stereochemische Einheitlichkeit des Materials gewährleistet.

Abb. 4 zeigt stellvertretend für alle hier vorgestellten Verbindungen mit Bionorpinyliden-Struktur die Kernresonanzspektren von **64a**.

Im 1H -NMR-Spektrum von **65a** (siehe Abb. 5) erkennt man deutlich das Triplet für $2'-H$ bei $\delta = 4.08$ mit $J = 3$ Hz. Im ^{13}C -NMR-Spektrum finden sich

die Cyclopropyl-Kohlenstoffe der Norcaranylideneinheit als Singulets bei $\delta = 115.6$ (C-7') und 31.5 (C-1') bzw. als Dublett bei $\delta = 20.2$ (C-6'). Unter Berücksichtigung von Substituenten-Effekten ist ihre Tieffeld-Verschiebung um rund 10 bzw. 20 ppm gegenüber Methylencyclopropan und Norcaran²⁴⁾ realistisch.

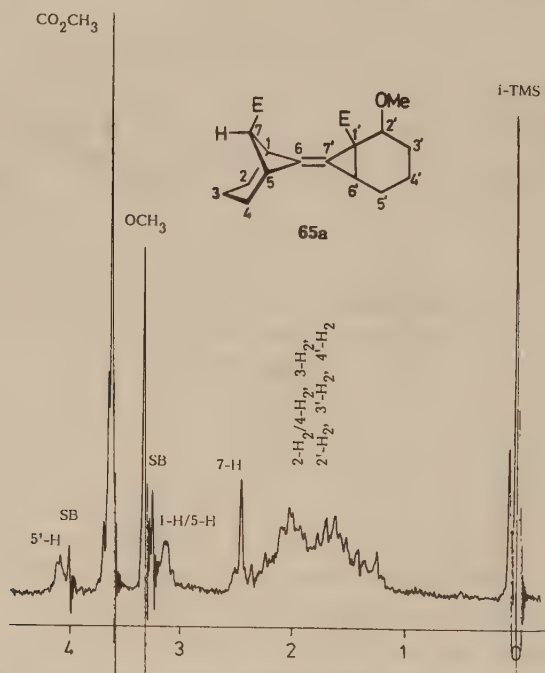


Abb. 5: ^1H -NMR-Spektrum von **65a** in CDCl_3

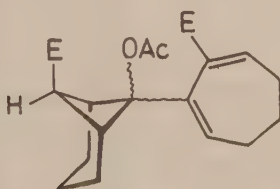
Die Struktur-Zuweisung für **66a** stützt sich im ^1H -NMR-Spektrum auf das Tieffeld-Triplett bei $\delta = 6.96$ mit $J = 6$ Hz für $3'\text{-H}$ sowie das Triplett bei 3.81 mit gleicher Kopplungskonstante für $7'\text{-H}$, denen im ^{13}C -NMR-Spektrum die Dubletts bei $\delta = 144.1$ und 78.9 entsprechen.

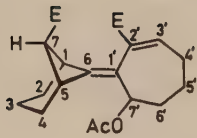
Die Verteilung zwischen den Produkten variierte mit der Reaktionstemperatur und wurde auch durch die Solvens-Polarität beeinflusst - vgl. Tabelle 7.

Tabelle 7: Relative Ausbeuten an **64a-66a** für die Methanol-Addition an **32d** bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen

	Temp. (°C)	64a (%)	65a (%)	66a (%)
Methanol	25	40	40	20
Methanol	60	40	20	40
Methanol/Ether 1:1	25	60	20	20
Methanol/Ether 1:10	25	25	50	25

Mit Essigsäure reagierte **32d** bei Raumtemperatur nicht. Nach Umsetzung bei 60°C und präparativer Schichtchromatographie auf Kieselgel wurde **66b** in 31proz. Ausbeute erhalten, dessen Struktur sich auf die Kernresonanzspektren (siehe Abb. 6) sowie das Massenspektrum gründet. Daneben entstanden mindestens zwei weitere Addukte ungeklärter Konstitution; für eines finden sich im ¹H-NMR-Spektrum Evidenzen für Struktur **67**. Die in Analogie zur Methanol-Addition zu erwartenden Produkte **64b** und **65b** sind auszuschließen bzw. liegen unter der NMR-Nachweisgrenze.





66b

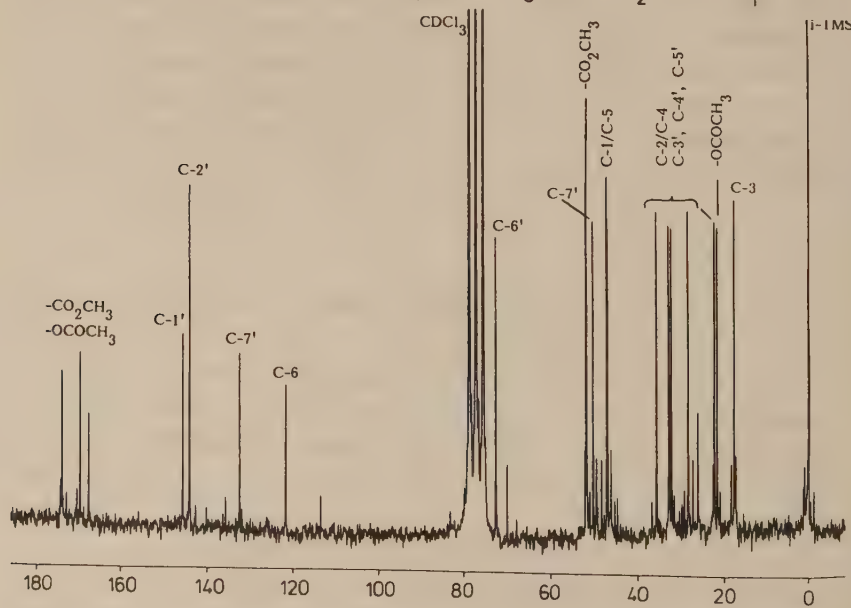
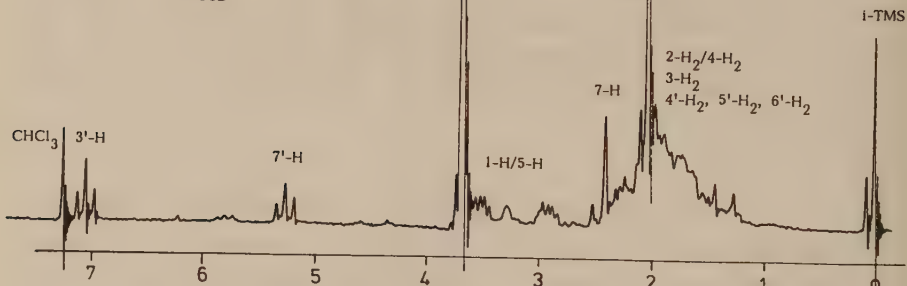


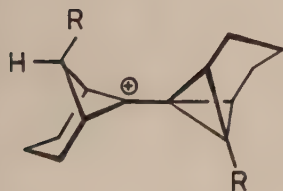
Abb. 6: Kernresonanzspektren von **66b** in CDCl_3

oben: ^1H -NMR-Spektrum

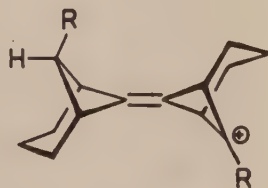
unten: ^{13}C -NMR-Spektrum

3.2.2.2. Mechanistische Wege zu **64a**, **65a**, **66a** und **66b**

Die Bicyclo(3.1.1)hept-1-yliden-Einheit mit endo-ständigem 7-H als gemeinsames Strukturelement für alle Addukte an Diester **32d** läßt sich am besten mit der Annäherung des Protons auf C-7 von der Bicyclobutan-Unterseite und Öffnen der zentralen Bindung vereinbaren. Regio- und Stereochemie des elektrophilen Angriffs auf die Bisbicyclo(1.1.0)butan-Untereinheit bleiben also durch die Substitution an den endständigen Brückenköpfen C-7 und C-7' unberührt. Allerdings kommt die verringerte Elektronendichte an C-7 bei Ester-Substitution in einer geringeren Reaktivität zum Ausdruck - die Anlagerung von Eisessig an **32d** benötigte thermische Aktivierung.



68



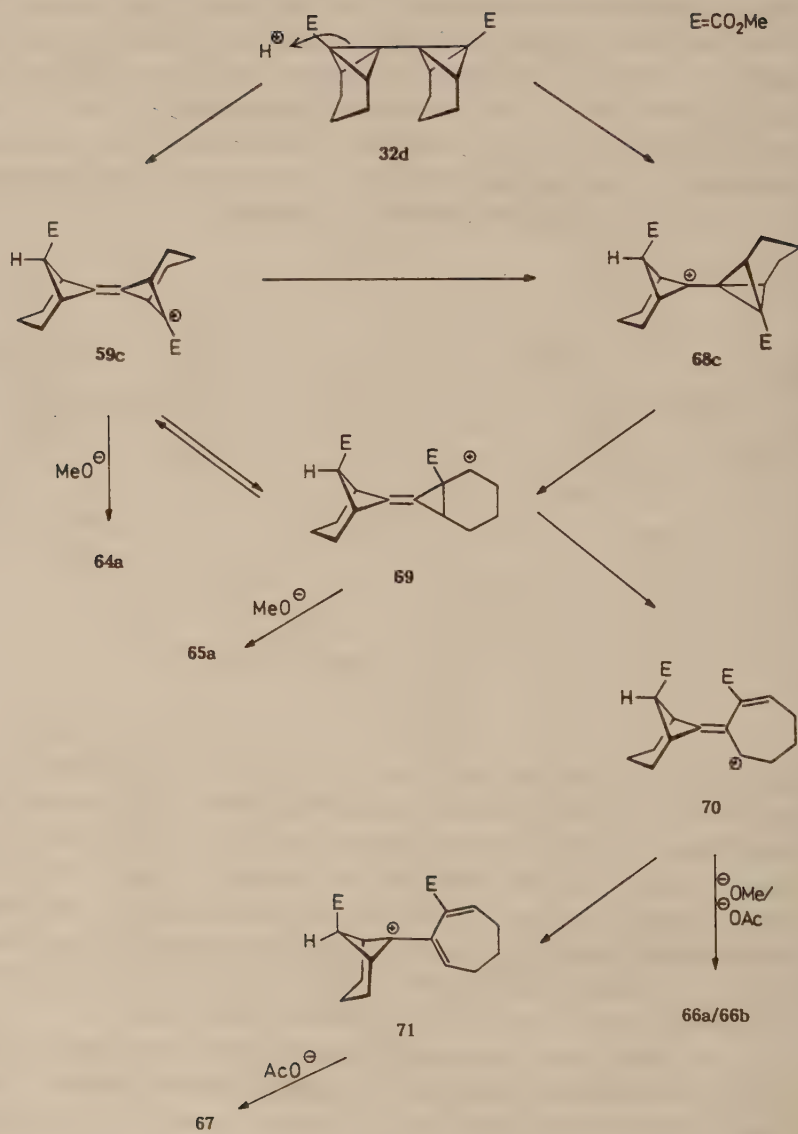
59

59/68	a	b	c
R	H	Me	CO ₂ Me

Die Produkte der Additions-Reaktionen von Grundkörper **8** und Dimethyl-Verbindung **33** leiten sich ausnahmslos von Ion **59a** (und seinem cis-Isomeren **60a**) bzw. **59b** ab. Für **32d** ist das entsprechende Ion **59c** durch die Carbomethoxy-Gruppe destabilisiert. Dies könnte in seiner erhöhten Umlagerungstendenz in stabilere Spezies zum Ausdruck kommen, oder dadurch, daß es in alternativen Reaktionswegen, die energetisch günstiger sind, völlig umgangen wird. Schema 6 stellt verschiedene Möglichkeiten vor, die zu den Ionen **59c**, **69** und **70** (als Vorstufen für **64a**, bzw. **65a**, bzw. **66a** und **66b**) führen können.

Für **8** und **33** läßt sich anhand der Produktstrukturen nicht entscheiden, ob nach dem Primärangriff des Protons das formale Bicyclobutylcarbinyli-Kation **68a** bzw. **68b** durchlaufen wird, oder synchron mit dem Lösen der Bindung

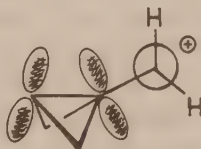
Schema 6:



C-1-C-7 auch diejenige zwischen C-1' und C-7' gebrochen wird. Auch aus der Chemie des 1-Bicyclo(1.1.0)butylmethanols folgt nicht eindeutig, ob das Ion **72** ein lokales Energieminimum darstellt, oder ob es sich ohne Aktivierung in das 3-Methylen-cyclobutyl-Kation **73** umlagert⁷⁾. Die rasche Ringöffnung von **72** wird aus Berechnungen zu seiner Stabilität und Struktur verständlich: Nach GREENBERG³⁴⁾ ist seine ekliptische Konformation **72a** um ca. 31.8 kcal/mol stabiler als die bisektische **72b**. Diese bedeutende Stabilisierung resultiert aus der Wechselwirkung des leeren p-Orbitals der exocyclischen Methylen-Gruppe mit dem HOMO des Bicyclo(1.1.0)butan-Gerüsts, die die Elektronendichte in der Bicyclobutan-Zentralbindung verringert, zwischen dem substituierten Brückenkopf und dem kationischen Zentrum erhöht.



72a

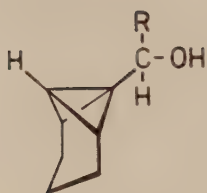


72b

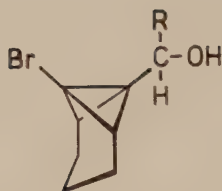


73

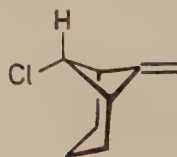
Auch in **68a** und **68b** können dieselben Effekte wirksam werden, wenngleich die geometrischen Voraussetzungen für eine derartige Orbitalwechselwirkung wegen der Fixierung des kationischen Zentrums im Vierring nicht mehr optimal erfüllt sind. Für **68c** hingegen muß mit einer Destabilisierung durch den Elektronenakzeptor am zweiten Brückenkopf gerechnet werden, da auch die Esterfunktion mit dem HOMO des Bicyclobutan-Teils wechselwirken kann. Daß bei Akzeptor-Substitution die Öffnung der zentralen Bindung in Bicyclobutylcarbinyl-Kationen nicht mehr bevorzugter Reaktionsweg ist, zeigen die unterschiedlichen Ergebnisse für die Chlorierung der Tricycloheptylcarbinole **74** und **75** mit dem Appel-Reagens: Während die Alkohole **74** ausschließlich unter Verlust der Tricycloheptan-Einheiten zu olefinischen Produkten abreagierten (im Falle von **74a** konnte Struktur **76** ermittelt werden), ließen sich **75** in mittlerer bis guter Ausbeute bei Erhalt der zentralen Bindungen substituieren^{9,35)}.



74



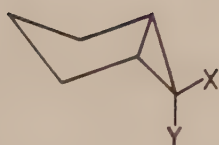
75



76

74/75	a	b
R	H	Me

Wenn also die Ringöffnung des destabilisierten Bicyclobutylcarbinyll-Kations **68c** erschwert ist und zu dem ohnehin ungünstigen Cyclobutylkation **59c** führt, könnte die Öffnung einer Bicyclo(1.1.0)butan-Seitenbindung, die das Cyclopropylcarbinyll-Kation **69** liefert, eine sinnvolle Alternative darstellen. Dessen Umlagerung in das Allylcarbinyll-Kation **70** entspricht einem typischen Stabilisierungs-Weg für Cyclopropylcarbinyll-Kationen^{36,37}. Daß **69** und **70** mit Methanol bzw. Eisessig in ganz unterschiedlichem Maße abgefangen wurden, unterstreicht die Genese von **70** aus **69** und wird einerseits aus der unterschiedlichen Solvens-Nucleophilie, andererseits aus den unterschiedlichen Reaktionstemperaturen verständlich. Die Begünstigung der Umlagerung von **69** bei höherer Temperatur wird auch für die Methanolyse bei 60°C ersichtlich. Sinngemäß ähnliche Abhängigkeit des Anteils an Cyclopropylcarbinyll-Allylcarbinyll-Umlagerung vom Solvens-Charakter findet sich z.B. in Untersuchungen von WIBERG und ASHE III³⁸ zur Solvolyse der Bicyclo(3.1.0)hexan-6-methyltosylate **77** und **78**. Für eine nachgeschaltete Allyl-Umlagerung **70** → **71** gibt es in Methanol keine Evidenzen, in Essigsäure sind sie nicht gesichert.



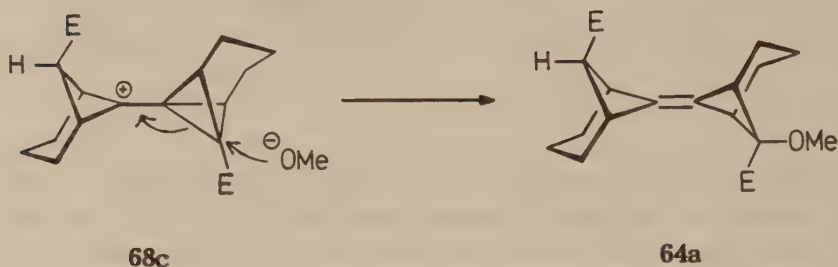
	77	78
X	CH ₂ OTos	H
Y	H	CH ₂ OTos

Weniger klar ersichtlich ist die Herkunft des Binorpinylidens **64a** bei der Methanololyse von **35d**. Solange Cyclobutyl-Kation **59c** als Vorläufer von **64a** angenommen wird, muß entweder dem Bruch der zentralen Bindung im Bicyclobutylcarbinyli-Ion **68c** zumindest als Konkurrenz-Prozeß zur Öffnung der Seitenbindung Bedeutung zukommen; denkbar wäre aber auch eine Reaktionsverzweigung auf der Ebene von Cyclopropylcarbinyli-Ion **69**. Da alle beteiligten Ionen auf einer Energie-Hyperfläche liegen, muß bei den doch sehr unterschiedlichen Gesamt-Bedingungen der Methanol- bzw. Eisessig-Addition kein einheitlicher Verlauf gegeben sein. Nicht leicht zu verstehen wäre allerdings, warum wohl in Methanol Wege zu **59c** möglich sein sollten, nicht aber in Essigsäure - dieser Sachverhalt würde den jeweils gefundenen Produkten am ehesten gerecht. Wenn nämlich **59c** in beiden Medien durchlaufen wird, könnten die höhere Reaktionstemperatur und die geringere Nucleophilie für Essigsäure zwar noch erklären, daß **59c** selbst nicht abgefangen wurde, dagegen erscheint fraglich, warum nicht wenigstens geringe Mengen an **65b** gefunden wurden, da sich **59c** nur über **69** zu stabilisieren vermag: Cyclobutylcarbinyli-Allylcarbinyli-Umlagerungen verlaufen streng stereospezifisch und sind conrotatorisch erlaubt^{29,36)}. Nur in wenigen Fällen laufen sie direkt ab, meist führen sie über ein intermediäres Cyclopropylcarbinyli-Kation²⁹⁾. Für **59c** ist eine konzertierte Reaktion zu **70** aufgrund seiner bicyclischen Struktur ausgeschlossen.

Als Einzelprozesse betrachtet, erfahren die beiden möglichen Pfade zu **59c** auch durch die Ergebnisse der Methanol-Anlagerung keine Unterstützung: Bei Ionen-Abfolge **68c** ---> **59c** ---> **69** ---> **70** müßte der Anteil an **64a** im Produktgemisch bei höheren Temperaturen zurückgehen - dies wurde nicht beobachtet. Vergleicht man die beiden möglichen Umlagerungen von **69**, so sollte die Cyclopropyl-Homoallyl-Route zu **70** wegen des Spannungs-Verlustes über die Cyclopropylcarbinyli-Cyclobutyl-Umlagerung zu **59c** dominieren - **64a** wur-

de bei Raumtemperatur aber mit 40% bevorzugt vor **66a** mit 20% gebildet.

Schema 7:



Bislang wurde **64a** ausschließlich als nucleophiles Abfangprodukt von **59c** betrachtet. Die oben aufgeworfenen Fragen weisen eventuell auf einen alternativen Bildungsweg für **64a** hin, auf dem das Cyclobutyl-Kation **59c** völlig umgangen werden kann: Akzeptor-substituierte Bicyclo(1.1.0)butane sind auch einem nucleophilen Angriff zugänglich - man vgl. z.B. Arbeiten von HOZ und AURBACH³⁹⁾. Dies soll aber den Verlauf der Solvolysen von **35d** im Sinne elektrophiler Additionen nicht generell in Frage stellen - **35d** setzte sich mit Natriummethanolat in Methanol auch bei höherer Temperatur nicht um - attraktiv erscheint jedoch der nucleophile Rückseiten-Angriff von Methanolat auf das Bicyclobutylcarbinylium-Ion **68c**, der, wie Schema 7 zeigt, in einer S_N2' -artigen Reaktion direkt zu **64a** führen würde. Eine ganz analoge Unterstützung der Ringöffnung eines Bicyclobutylcarbinylium-Ions durch den Eintritt eines Nucleophils wurde auch für die Entstehung von **76** diskutiert³⁵⁾. Daß diesem Prozeß nur für das Methanolat-Ion Bedeutung zukommt, nicht aber für das Acetat-Ion, läßt sich bei einer nur kurzen Lebensdauer von **68c** und den unterschiedlichen Nucleophilien sowie Reaktionstemperaturen leicht rationalisieren. Die in Methanol bzw. Ether/Methanol-Gemischen gefundenen Produktverhältnisse (vgl. Tabelle 7) könnten ebenfalls als Argumente für die S_N2' -Reaktion zu **64a** herangezogen werden. Allerdings sind sie nicht überzubewerten, da die Effekte durch veränderte Solvens-Polarität und Nucleophilie auf die Konkurrenz zwischen Öffnung von **68c** zu **69** und Addition von Methanolat an **68c** sicher differentiell und daher nicht einfach abzuschätzen sind.

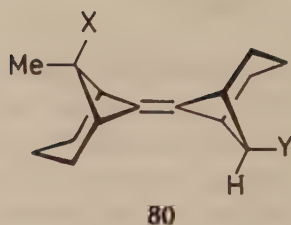
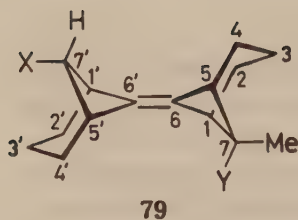
3.3. Verhalten 7-monosubstituierter Bi(tricycloheptane) gegenüber Elektrophilen

Die säurekatalysierte Addition von Methanol an Methyl-Verbindung **49** lieferte zu 53% ein 1:1-Addukt, dem aufgrund der Kernresonanzspektren eindeutig Struktur **79a** zukommt. Das Dublett im ^1H -NMR-Spektrum bei $\delta = 1.33$ mit $J = 8.5$ Hz kennzeichnet das endo-7'-H und rührt von dessen Wechselwirkung mit dem exo-7'-H her. Lage und Absorption und Größe der Kopplungskonstanten entsprechen denen der endo-7'-Wasserstoffatome in den Addukten **17a**, **17b**, **17d** und **17f** des unsubstituierten **8^{3c}**. Die Methylgruppe an C-7 erscheint als Singulett bei $\delta = 1.33$ - **79a** muß also dem protischen Angriff auf das unsubstituierte C-7' in **49** entstammen. Das ^{13}C -NMR-Spektrum weist die erwarteten 12 Linien auf, deren Multiplizitäten im Einklang mit dem ^1H -NMR-Spektrum das alternative Produkt **80a** (das bei Angriff auf die substituierte Tricycloheptan-Einheit in **49** resultieren würde) ausschließen. Das Fehlen von Doppellinien im ^{13}C -Kernresonanzspektrum läßt nur eines der beiden möglichen Epimeren (bezüglich der Konfiguration an C-7) ebenso wie nur eines der beiden möglichen Isomeren bezüglich der C-C-Doppelbindung zu.

Bei Anlagerung von Methan(D)ol fehlte im ^1H -NMR-Spektrum von **79b** das Hochfelddublett bei $\delta = 1.33$ vollständig, was sich nur mit dem stereoselektiven Angriff des Deuterons von der endo-Seite aus auf den Brückenkopf C-7' vereinbaren läßt.

Mit Eisessig setzte sich **49** zu **79c** um, das in 31proz. Ausbeute isoliert wurde. Seine Konstitution gründet sich auf spektroskopische und analytische Daten. Insbesondere das Dublett bei $\delta = 1.36$ mit $J = 8.5$ Hz für das endo-7'-H im ^1H -Kernresonanzspektrum sowie das Singulett bei $\delta = 1.58$ für 7-CH_3 belegen das unsubstituierte C-7' als Ort des elektrophilen Angriffs. Das ^{13}C -NMR-Spektrum mit nur einem Satz von 13 Linien schließt das Vorliegen von Stereoisomeren aus.

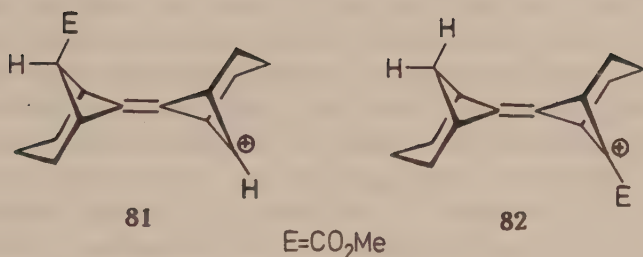
Aus dem ^1H -NMR-Spektrum des Rohmaterials waren keine Hinweise auf Addukte anderer Struktur als **79c**, etwa das alternative Reaktionsprodukt **80c**, zu entnehmen.



79/80	a	b	c	d
X	H	D	H	H
Y	OMe	OMe	OAc	⊕

Auffallend ist die hohe Stereoselektivität, mit der sich die Additionen an **49** vollzogen. Die Lenkung der Protonen-Attacke auf C-7' wird leicht verständlich, vergleicht man das intermediäre Carbeniumion **79d**, von dem sich die gefundenen Produkte ableiten, mit dem alternativen **80d**: Die Methylgruppe am kationischen Zentrum in **79d** bewirkt dessen Stabilisierung gegenüber **80d**. Dies läßt für die Regiochemie der formalen 1,4-Addition an **49** Parallelen zur Markownikoff-Addition an Olefine sehen.

Für ein typisch Akzeptor-substituiertes Bi(tricycloheptan) war nicht unbedingt dieselbe Regiochemie zu erwarten: Wenn in Analogie zu den Reaktionen von **49** allein die Stabilität der Zwischenstufe das Angriffszentrum bestimmt, sollte das Elektrophil vom substituierten C-7 aufgenommen werden. Entsprechend ließen sich nach der Aufnahme des Nucleophils Produkte, die sich von Cyclobutylkationen des Typs **81** ableiten, erwarten. Andererseits ist dort aber die Elektronendichte der zentralen Bindung im Vergleich zur unsubstituierten Molekülhälfte herabgesetzt, was den Angriff auf C-7' lenken könnte. Daß dabei ungünstige Ionen wie **82** nicht durchlaufen werden müssen, haben die Solvolysen von Diester **32d** ja gezeigt.



Als einziges Modellsystem stand für diese Fragestellungen Methylester **43** zur Verfügung. Seine Umsetzungen mit Methanol und Essigsäure führten zu Produktgemischen, deren Trennung auch mittels präparativer Schichtchromatographie nicht gelang. Das ^1H -Kernresonanzspektrum des Rohmaterials läßt in beiden Fällen zumindest auf das Vorliegen von 1:1-Addukten schließen. Auch wurden keine Evidenzen für Binorpinylidene, die sich von **81** ableiten, gefunden, die sich durch ihre charakteristischen Signale für das exo-7'-H und das endo-7-H leicht zu erkennen geben sollten - andere Strukturvorschläge wären allerdings spekulativ.

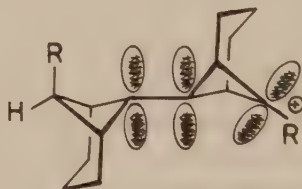
3.4. Zusammenfassende Betrachtungen zu den Solvolysen von **32d**, **33** und **49**

Wenngleich die hier vorgestellten Additionsreaktionen nicht als mechanistische Untersuchungen angelegt waren, erlaubt die Konstitution der gefundenen Produkte doch in Teilaspekten Rückschlüsse auf mechanistische Gemeinsamkeiten; sie werfen aber auch vielfältige Fragen auf, deren Klärung späteren Experimenten vorbehalten bleiben muß:

Unabhängig von der Art der Substitution erfolgte der elektrophile Angriff in allen Systemen ausschließlich auf die Bicyclo(1.1.0)butan-Zentralbindung und stereoselektiv von der Bicyclobutan-Unterseite. Im Akzeptor-substituierten **32d** wurde der wegen der Elektronendichte-Verhältnisse möglicherweise günstigere Angriff auf eine Seitenbindung nicht beobachtet. Im Falle unterschiedlicher Bicyclobutan-Untereinheiten wie in **49** wurde der regioselektive Angriff auf das unsubstituierte C-7' gefunden und auf der Basis der Stabilisierung des

intermediären Ions **79d** interpretiert.

Der weitere Verlauf wird vermutlich durch die Stabilitäten der beteiligten Carbeniumionen bestimmt und damit wohl auch durch den Substituenten-Charakter gesteuert. Nicht destabilisierte Bicyclobutylcarbinyl-Ionen wie **68b** und das entsprechende für **49** lagerten unter Öffnung der zentralen Bicyclobutan-Bindung in die Kationen **59b** bzw. **79d** um, die die Nucleophile aufnehmen. Die Ergebnisse für **32d** legen nahe, daß destabilisierte Bicyclobutylcarbinyl-Ionen wie **68c** nicht die zentrale Bicyclobutan-Bindung, sondern bevorzugt eine Seitenbindung zu einem Cyclopropylcarbinyl-Ion wie **69** öffnen. Ob und auf welchem Wege das destabilisierte Cyclobutylkation **59c** auftritt, konnte nicht entschieden werden. Für **69** wurde nachgeschaltete Cyclopropylcarbinyl-Allylcarbinyl-Umlagerung beobachtet.



83

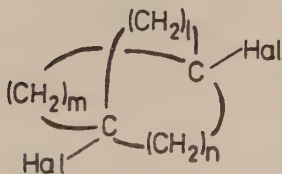
Es fällt auf, daß in den Reaktionen von **33**, **49** (und auch **8**) keine Umlagerungs-Produkte der Cyclobutyl-Kationen **59b**, **79d** bzw. **59a** abgefangen wurden. Als Homoallyl-Kationen scheinen sie also eine besondere Stabilisierung zu erfahren. Die Anordnung der Orbitale ist für eine homokonjugative Delokalisierung der positiven Ladung, wie sie auch für andere Homoallyl-Systeme diskutiert wird⁴⁰⁾, günstig - man vgl. **83**. Eine derartige Orbitalwechselwirkung würde auch den stereospezifischen Eintritt des Nucleophils von der endo-Seite der Ionen **59b**, **79d** und **59a** erklären, da die positive Ladung auf der Vierring-Seite abgeschirmt wäre.

Im Vergleich zu den Reaktionen von **8** hatten die Solvolysen der substituierten Bi(tricycloheptane) jeweils ausschließlich eines der beiden stereoisomeren Binorpinylidene geliefert - für das in allen Fällen die trans-Anordnung der beiden Bicycloheptyliden-Elemente festgelegt wurde. Eine einfache und plausible Erklärung wäre, daß sich die Konformation des Edukts

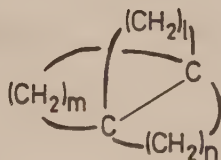
auch im Produkt wiederfindet. Bedenkt man, daß die syn-Anordnung der beiden Tricycloheptan-Einheiten bei Substitution der freien Bückenköpfe energetisch angehoben oder sogar sterisch behindert wird, könnte dies bedeuten, daß sie bei den Reaktionstemperaturen praktisch nicht besetzt wird. Dementsprechend ließen sich wohl für **8**, nicht aber seine Derivate cis-Binorpinylidene finden. In wieweit auch Bindungs-Rotation in Bicycobutylcarbinyli-Ionen (z.B. **68b**) für die Ausbildung von cis/trans-Isomeren verantwortlich ist, bleibt unklar. Es scheint jedoch fraglich, ob ihre Lebensdauer dazu überhaupt ausreicht, zumal die Rotationsfreiheit wegen der oben diskutierten Orbital-Wechselwirkung eingeschränkt sein sollte.

4. Strategien zur Erzeugung von Propellananen mit 1,1'-Bi(tricyclo(4.1.0.0^{2,7})-heptyl)-Struktur

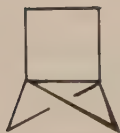
4.1. Einführung



84



85



86

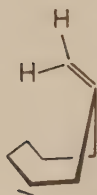


87

Die Darstellung von Propellananen hat in den letzten Jahren zahlreiche Arbeitsgruppen beschäftigt^{41,42)}. Besonderes Interesse galt den Kleinringpropellananen

85, deren Definition auf GINSBURG⁴¹⁾ zurückgeht und Systeme mit maximal zwei Ringgliedern in den Brücken l und m bei maximal acht Brückengliedern in allen drei Ringen beschreibt.

In den Synthesesequenzen, die zu (n.1.1) Propellanen führen, wird die zentrale Bindung meist im letzten Schritt geknüpft⁴³⁻⁴⁷⁾. Als geeignet erwies sich die reduktive Enthaloxygenierung der entsprechenden Vorstufen **84** - besonders hervorzuheben sind hier sicher die Synthesen des (2.1.1) Propellans **86**⁴⁶⁾ und des (1.1.1) Propellans **87**⁴⁷⁾ durch WIBERG und WALKER. Andere Wege nützten die intramolekulare Cyclisierung von Allylcarbenen, die für **88** zum (4.1.1) Propellan **89** führte⁴³⁾; analog wurde von MAJERSKI⁴⁴⁾ das (3.1.1) Propellan **90** erhalten.



88



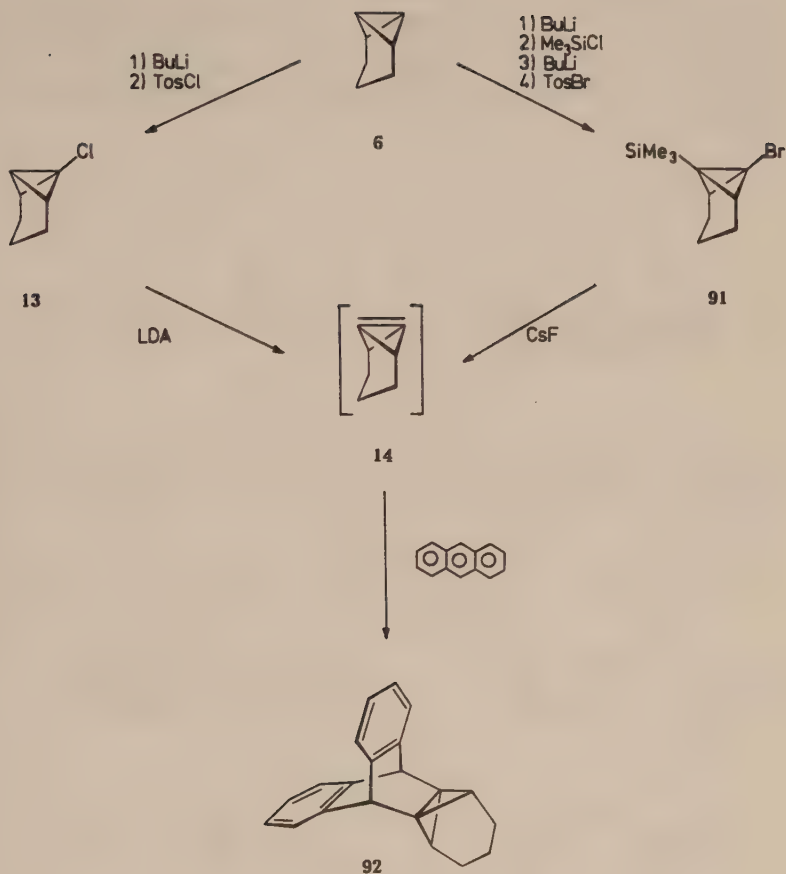
89



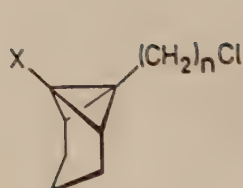
90

SZEIMIES und Mitarbeiter hingegen entwickelten ein Verfahren, bei dem die spätere zentrale Bindung der Propellan-Einheit bereits vorgebildet war. Hierzu wurde das hochreaktive Brückenkopfolefin **14**, das sich aus der Vorstufe **6** auf zwei unabhängigen Wegen generieren läßt^{48,49)}, mit "schnellen" 1,3-Dienen (wie Anthracenen, Furanen oder Isoindolen) abgefangen⁵⁰⁾ (siehe Schema 8).

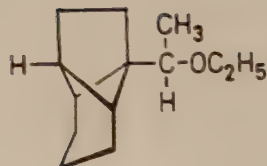
Schema 8:



SEMMLER⁵¹⁾ gelang es, die zentrale Bindung in **93a** bei $n = 1$ mit einem dritten Ring zu überspannen: Dem Halogen-Metall-Austausch zu **93b** ($n = 1$) folgte intramolekulare Cyclisierung zu **94**, einem Derivat des (1.1.1) Propellans **87**. Das Synthesepotential dieser Reaktionsfolge zeigten die erfolgreichen Darstellungen von (2.1.1) Propellan **95** (das allerdings wegen seiner hohen Reaktivität spontan mit dem Solvens zu Addukt **97** weiterreagierte) und (3.1.1)-Propellan **96** über die Dihalogenide **93a** mit $n = 2$ bzw. $n = 3$ ⁵²⁾.



93

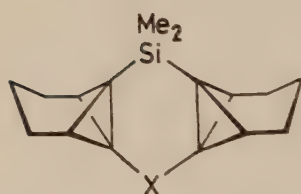


97

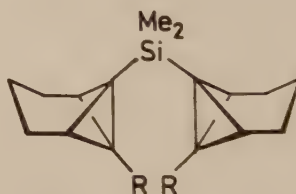
93	a	b
X	Br	Li

	94	95	96
n	1	2	3

Eine Reihe von (4.1.1) Propellanen, die das Propellan-Strukturelement zweifach beinhalten, wurde durch SZEIMIES und Mitarbeiter^{53,54)} bekannt.



98



99

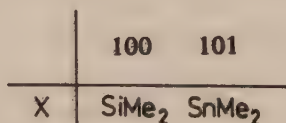
X = SiMe₂, SnMe₂,
SO₂, CO, TiCp₂ u.a.

99	a	b
R	H	Li

Die Darstellung der Systeme 98 folgte einem gemeinsamen Prinzip, in dem der Metallierbarkeit der unsubstituierten Tricycloheptan-Brückenköpfe in 99a eine Schlüsselfunktion zukam. Nach Überführung von 99a in das dilithiierte

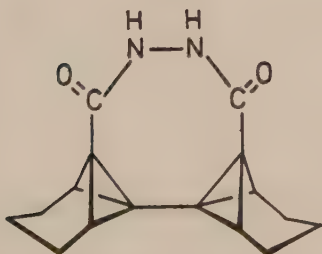
99b ließen sich die Brückenglieder X in Form entsprechender elektrophiler Bausteine einfügen.

In **98** sind die beiden Tricycloheptan-Einheiten nicht direkt, sondern jeweils über ein Brückenglied miteinander verbunden. Via $X = \text{TiCp}_2$ gelang es durch photochemisch induzierte reduktive Eliminierung von "Titanocen", die beiden Elemente direkt miteinander zu Sila-bis(3.1.1)propellan **100** zu verknüpfen.

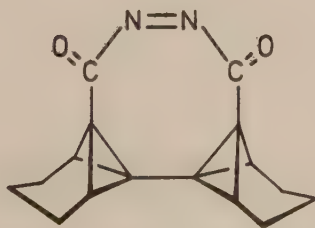


Als erstes Beispiel für ein Propellan mit Bi(tricycloheptyl)-Struktur ermutigte **100**, nach weiteren Vertretern zu suchen. Im Unterschied zur Synthese von **100** sollte auch von bereits bestehenden Bi(tricycloheptan)-Einheiten ausgegangen werden können, deren endständige Brückenköpfe es mit einer Klammer zu versehen galt. Unter den in Kap. 1 vorgestellten 7,7'-disubstituierten Systemen fanden sich dafür einige potentielle Edukte.

4.2. Diester **32d** als Ausgangsmaterial



102



103

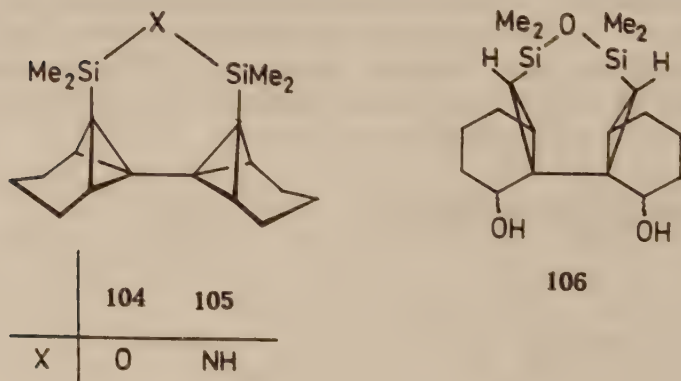
Das Bis-hydrazid **102** wäre eine geeignete Vorstufe für Diacylazo-Verbin-

dung **103**, die bei Thermolyse oder Photolyse eine interessante Folgechemie erwarten ließ. Die Synthese von **102** durch Umsetzung von **32d** mit wasserfreiem Hydrazin in siedendem Ether schlug jedoch fehl: Im ^1H -NMR-Spektrum der Rohsubstanz wurde ausschließlich unverbrauchtes Ausgangsmaterial gefunden. Das Fehlen alternativer Produkte (etwa aus intermolekularer Verknüpfung resultierende Spezies) weist stark auf eine nicht ausreichende Carbonyl-Aktivität der Estergruppe hin.

4.3. Wege zu Disila(5.1.1)propellanen

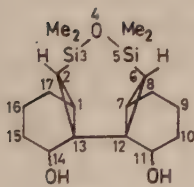
4.3.1. Via Bis(chlorosilan) **36**

Die Hydrolyse bisfunktioneller Halogensilane führt zu cyclischen Disiloxanen⁵⁵⁾ - **36** könnte also (5.1.1)Propellan **104** liefern.



4.3.1.1. Umsetzung mit 2N Natronlauge

Die Reaktion von **36** mit 2N Natronlauge führte laut ^1H -Kernresonanzspektrum des Rohproduktes zum vollständigen Verlust der Tricycloheptan-Einheiten. Nach Destillation und anschließender Kristallisation wurden 7% einer Verbindung in Form farbloser Nadeln isoliert, deren Kernresonanzspektren für



106

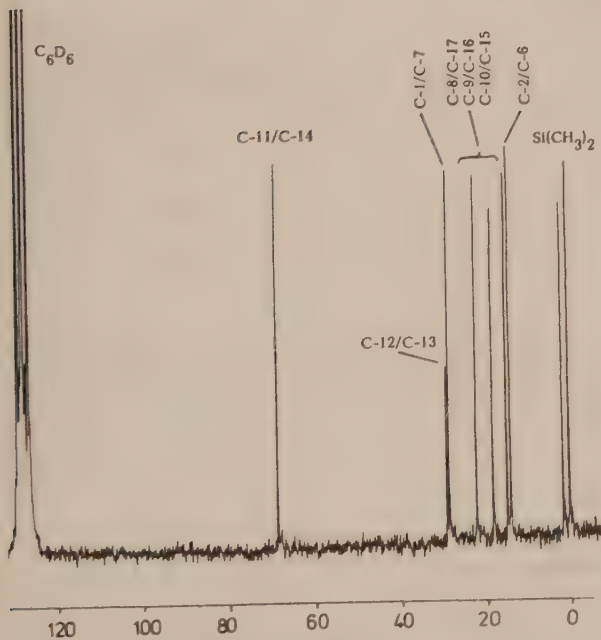
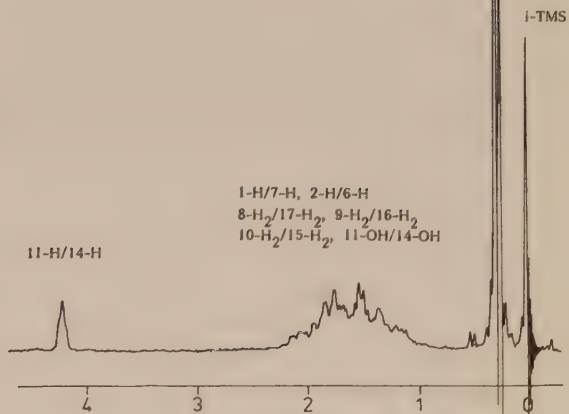


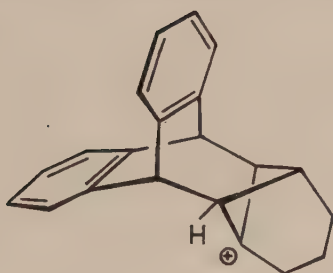
Abb. 7: Kernresonanzspektren von **106** in C_6D_6
 oben: ^1H -NMR-Spektrum
 unten: ^{13}C -NMR-Spektrum

Struktur **106** sprechen. Der Molekülpeak bei $m/e = 354$ im Massenspektrum untermauert diesen Vorschlag.

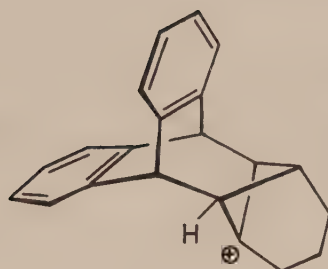
Abb. 7 zeigt die NMR-Spektren von **106**, dessen ^1H -NMR-Spektrum für 11-H und 14-H ein Triplet bei $\delta = 4.19$ mit $J = 3$ Hz aufweist. Auch die zwei Singulets bei $\delta = 0.25$ und 0.31 für die Silylmethylgruppen vereinbaren sich mit Struktur **106**, in dem die beiden Methylgruppen eines Silicium-Atoms nicht äquivalent sind. **106** besitzt eine Symmetrieebene, die Zahl der Linien im ^{13}C -NMR-Spektrum ist daher auf neun reduziert. Für die Heterosubstitution an C-11 und C-14 spricht das Dublett bei $\delta = 68.5$; die Dubletts bei $\delta = 14.0$ für C-2 und C-16 und $\delta = 18.3$ für C-1 und C-7 bzw. das Singulett bei 29.1 korrelieren unter Berücksichtigung von Substituenteneffekten gut mit den Daten für Bicyclo (4.1.0)heptan²⁴⁾.

Die endo-Stellung der Protonen 2-H und 6-H ist dem ^1H -NMR-Spektrum nicht zu entnehmen, folgt aber schlüssig aus der Genese von **106**, das zweifelsfrei das Produkt zweifacher säurekatalysierter Addition von Wasser an **104** darstellt:

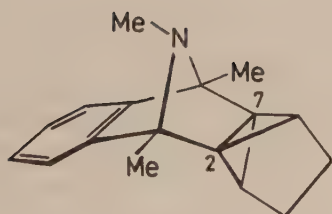
Für elektrophile Additions-Reaktionen an (3.1.1) - und (4.1.1) Propellane⁵⁶⁾ wurde immer der Angriff des Elektrophils auf die Kohlenstoffatome der zentralen Bindung von der Rückseite beobachtet. Alle Produkte waren ausnahmslos auf Cyclopropylcarbinyl-Ionen zurückzuführen, für die hier **107**, das aus dem Dibenzo (4.1.1)propellan **92** hervorgeht, repräsentativ sei. Mit guten Nucleophilen wie z.B. Eisessig ließen sie sich abfangen, andernfalls stabilisierten sie sich durch hier nicht näher beschriebene Umlagerungen. Dies deutete stark auf die Spaltung einer Seitenbindung hin, zumal die Öffnung der zentralen Bindung zu einem pyramidalisierten und damit energetisch ungünstigen Kation⁵⁷⁾ wie **108** führen würde. Auch ist aus Differenzelektronendichte-Messungen an (3.1.1)Propellan **109** durch DUNITZ⁵⁸⁾ bekannt, daß sich zwischen den zentralen Kohlenstoffatomen C-2 und C-7 praktisch keine Bindungselektronendichte befindet, wohl aber unterhalb der Kern-Verbindungsachse und entlang den Seitenbindungen. Eine ganz ähnliche Elektronendichte-Verteilung wurde jüngst für das (1.1.1)Propellan **110**⁵¹⁾ gefunden⁵⁹⁾ und darf auch für andere (n.1.1)Propellane angenommen werden, da die Ergebnisse für **109** und **110** die besonderen Bindungsverhältnisse in Kleinringpropellanen widerspiegeln, die ursprünglich an mehreren Beispielen durch Röntgenstruktur-Analyse^{50b,c,60)} nachgewiesen wurden: Die vierbindigen zentralen Propellan-Kohlenstoffatome zeigen das Phänomen des "invertierten Tetraeders", d.h., ihre vier Substituenten liegen alle in einer Raumhälfte.



107



108



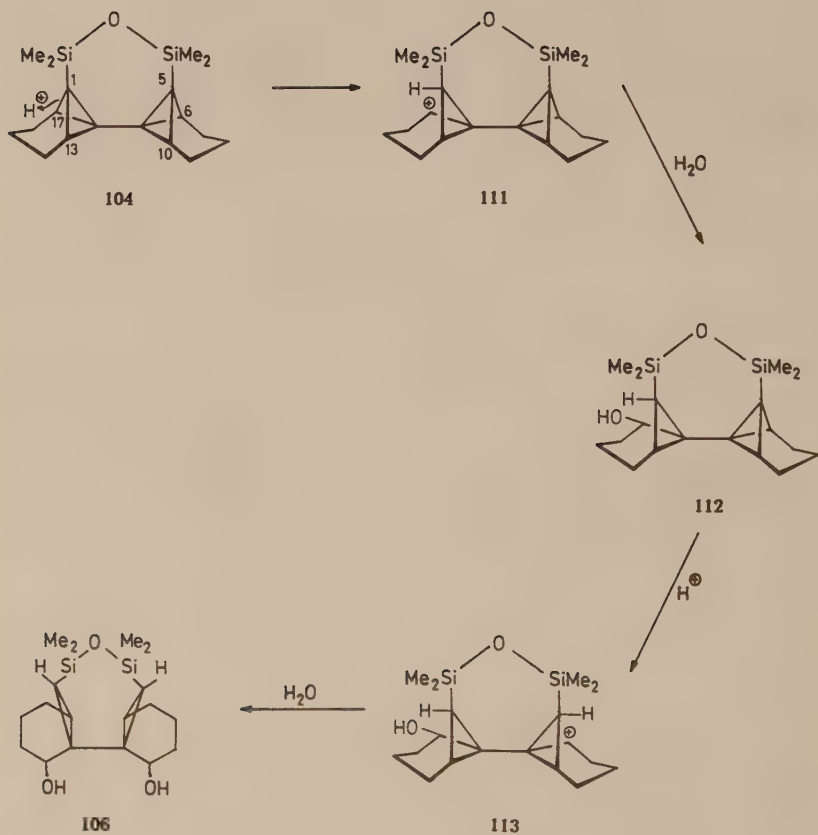
109



110

Dementsprechend dürfte auch die Addition von Wasser an **104** durch die Annäherung des Protons auf C-1 und C-5 von der Rückseite und Lösen der Seitenbindungen C-1-C-13 (oder C-1-C-17) bzw. C-5-C-6 (oder C-5-C-10) eingeleitet werden. Die Bildung von **106** ließe sich also wie in Schema 9 formulieren.

Schema 9:



4.3.1.2. Hydrolyse mit 2N Ammoniak

Um die säurekatalysierte Addition von Wasser an **104** zu unterdrücken, wurde die Hydrolyse von **36** mit verdünnter, wäßriger Ammoniak-Lösung wiederholt und lieferte tatsächlich das Oxa-Propellan **104** in ca. 70proz. Ausbeute. Seine Konstitution ist durch die Kernresonanzspektren (vgl. Abb. 8) und das hochaufgelöste Massenspektrum gesichert.

104 wurde frei von **106**, aber in einem etwa 3:1-Gemisch mit einer zweiten Verbindung erhalten, die sich nicht abtrennen ließ. Ihre Struktur ist aus den NMR-Spektren des Gemisches mit **104** nur unvollständig zu entnehmen, es sind aber Hinweise vorhanden, daß es sich ebenfalls um ein silyliertes, cyclisches Bi(tricycloheptan)-Derivat handeln könnte. Da sich Bis-silylhalogenide mit Ammoniak-Gas in Silazane überführen lassen⁶¹⁾, wäre die Bildung des Aza-Propellans **105** in Erwägung zu ziehen. Das Massenspektrum des Gemisches mit **104** ließ zwar den Molekülpeak für **105** sowie das erste Fragment durch Verlust einer Methylgruppe erkennen, jedoch ist dies in Unkenntnis des Massenspektrums von reinem **104** wenig aussagekräftig, da sich die Molmassen von **104** und **105** um nur eine Massendifferenz unterscheiden.

Der Versuch, die Struktur von **105** durch seine alternative Synthese zu bestätigen, wird im folgenden Kap. beschrieben.

4.3.2. Disilan **35** als Vorstufe

Organo-hydridsilane können mit Hilfe von Natriumamid in Bis-organyl-silylamine umgewandelt werden^{62,63)}.

Für die entsprechende Reaktion von **35** wurden nach wäßriger Aufarbeitung und mehrfacher Destillation ca. 10 mg (<1%) einer Substanz isoliert, der man anhand des ¹H-NMR-Spektrums die Struktur des Aza-Propellans **105** zuordnen könnte. Die Resonanzen waren identisch mit denen der Substanz, die neben Oxa-Propellan **104** bei der ammoniakalischen Hydrolyse von **36** gefunden wurde. Im Rohprodukt ließen sich neben diesem Material und unverbrauchtem Edukt **35** Polymeres in großen Anteilen, aber auch Oxa-Propellan **104** identifizieren, das laut ¹H-Kernresonanzspektrum deutlich bevorzugt vor "105" gebildet wurde.

Die Genese von **104** könnte einerseits auf Reaktionen in der Lösung von Natrium in Ammoniak bei Anwesenheit von Feuchtigkeits- oder Sauerstoff-Spuren zurückzuführen sein, die Hydroxyl- oder Peroxid-Ionen

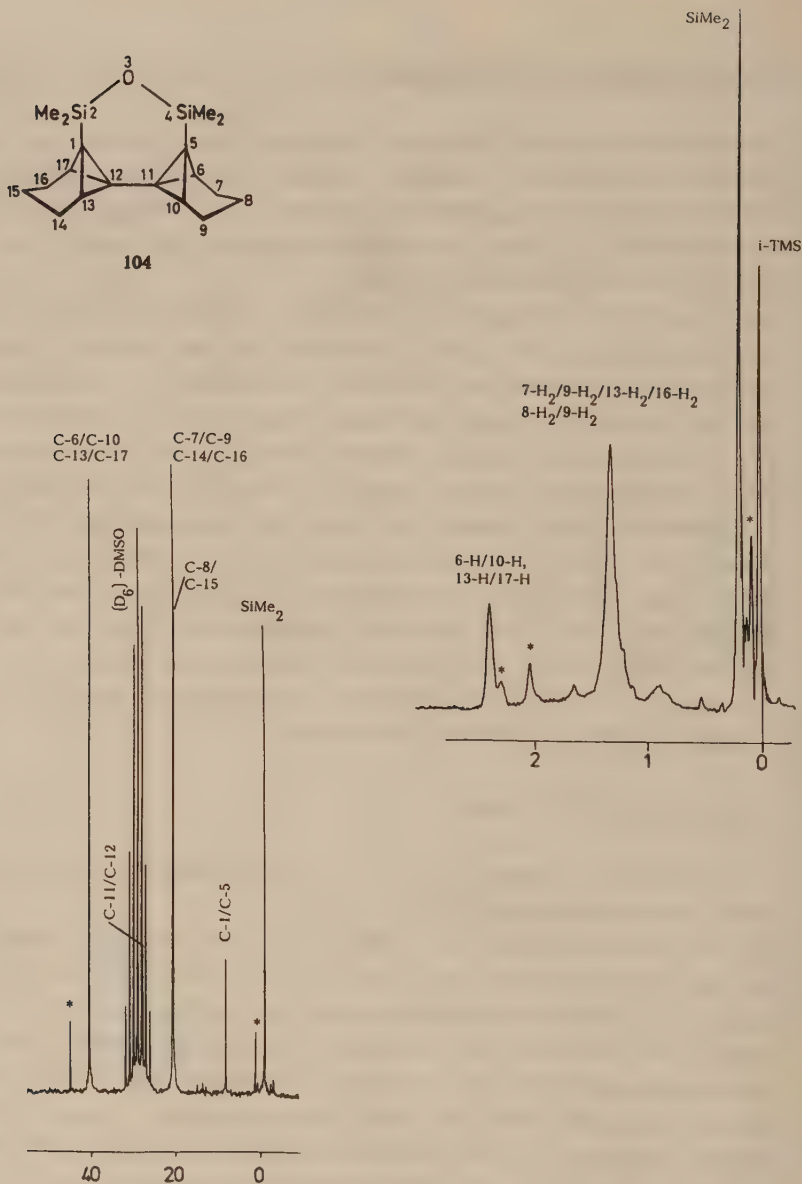


Abb. 8: Kernresonanzspektren von **104**

oben: ¹H-NMR-Spektrum in CDCl₃

unten: ¹³C-NMR-Spektrum in (d₆)-Aceton

* eventuell von **105**

liefern⁶⁴⁾. Wenn **105** vorgelegen hatte, könnte **104** auch durch Teilhydrolyse von **105** entstanden sein: Die Hydrolyse organischer Cyclosilazane führt zu Disiloxanen, wobei die Hydrolyse-Empfindlichkeit stark von der Ringgröße und Art der Substitution abhängt⁶⁵⁻⁶⁸⁾ und im Einzelfall nur schlecht vorhersagbar sein dürfte. Wurde nach der Reaktion von **35** mit Natriumamid destillativ aufgearbeitet, ging der Anteil an **104** zwar zurück, es stellte aber immer noch das Hauptprodukt dar.

Die Reinisolierung von "**105**" blieb ein Einzelfall. Wegen der nur wenig differierenden Massen der flüchtigen Bestandteile **35**, **104** und "**105**" gelang es durch Destillation meist nur, die einzelnen Komponenten unterschiedlich anzureichern. Es bleibt unklar, ob **105** entstanden war.

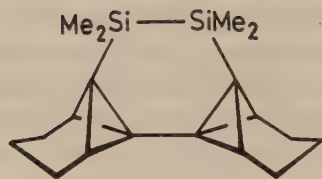
4.3.3. Aus Dianion **28**

In Kenntnis der spektroskopischen Daten des Disiloxans **104** ließ sich eine klare Aussage über die Reaktion von **28** mit Bis(chlordimethyl)disiloxan treffen: Die Umsetzung hatte bevorzugt zu Polymerem geführt; die flüchtigen Bestandteile, die nicht charakterisiert werden konnten, enthielten keine Hinweise auf **104**.

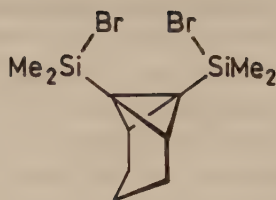
4.4. Disila (4.1.1)propellan **114**

Organo-hydridsilane lassen sich auf photochemischem Wege dimerisieren⁶⁹⁾. So lieferte z.B. Dimethylsilan beim Bestrahlen mit einem Quecksilber-Hochdruckbrenner in Gegenwart eines Tropfens Quecksilber Tetramethyldisilan in guter Ausbeute⁷⁰⁾. **35** blieb dagegen unter diesen Bedingungen unverändert.

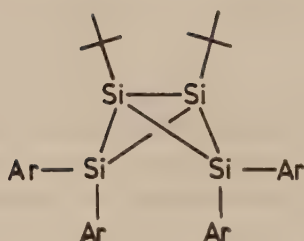
Organo-disilane sind auch durch elektrische Entladung von Organo-hydridsilanen zugänglich⁶⁹⁾. In Anlehnung daran wurden auch einer Elektrolyse von **35** Chancen eingeräumt, Disila-propellan **114** zu generieren. Unterwarf man **35**, in Dimethylformamid gelöst, unter Zusatz von Tetra-*n*-butylammoniumchlorid als Leitsalz einer Elektrolyse zwischen Platin-Elektroden, resultierte ein Produktgemisch, das neben Polymerem noch Ausgangsmaterial und eine Verbindung enthielt, die sich im ¹H-NMR-Spektrum durch ein um ca. 0.1 ppm gegenüber **35** zu tieferem Feld verschobenes Signal für die Flankenprotonen kennzeichnete. Zwar war in **114** ein solcher Tieffeld-Shift zu erwarten, das ¹³C-Kernresonanz- und das Massenspektrum konnten sein Vorliegen aber nicht einwandfrei sichern.



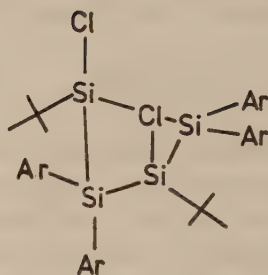
114



115



116



117

Ein Standard-Verfahren zur Erzeugung von Disilanen stellt die Metallreduktion von Chlorsilanen dar⁶⁹⁾. Von den typischerweise eingesetzten Reduktionsmitteln wie Lithium, Natrium, Magnesium, Natrium/Kalium-Legierung und Lithium/Naphthalin erschienen nicht alle gleichermaßen für die Cyclisierung von Bis-chlorsilan **36** geeignet; so reagierte z.B. das Dibromid **115** mit den drei erstgenannten Metallen überhaupt nicht²²⁾. Die von MASAMUNE⁷¹⁾ publizierte Synthese des Tetrasilan(1.1.0)bicyclobutans **116**, in deren letztem Schritt die zentrale Bindung durch Reduktion der dichlorierten Vorstufe **117** mit Lithium/Naphthalin geschlossen wurde, machte dessen Einsatz für die Reduktion von **36** besonders attraktiv und führte zum Erfolg: Das Disila-propellan **114** wurde in 12proz. Ausbeute erhalten. Die kernresonanzspektroskopischen Daten belegen seine Struktur.

Das Massenspektrum hingegen enthielt weder den Molekülpeak, noch zeigte es eines der möglichen Zerfallsprodukte von **114** auf. Es war mit dem des

Disiloxans **104** identisch. Dieser Befund spricht nicht gegen die Konstitution von **114**, da vor allem gespannte Cyclo-organo-disilane in der Literatur als empfindlich gegen Insertion von Sauerstoff in die Silicium-Silicium-Bindung beschrieben werden^{72,73}.

Mit Hilfe der hier gewonnenen spektroskopischen Daten darf die Bildung von **114** auch im Zuge der Elektrolyse des Bis-silans **35** als gesichert gelten.

4.5. (3.1.1) Propellane aus Dianion **28**

In Kap. 4.3.3. wurde der erfolglose Versuch beschrieben, **28** mit Bis(chlordimethyl)disiloxan zu überbrücken.

Die Chance, bei der Umsetzung des Doppelnucleophils **8** mit einem Biselektrophil ein cyclisches Reaktionsprodukt zu erhalten, könnte sich erhöhen, wenn wenigstens einem bifunktionellen Baustein konformative Freiheiten genommen werden. Diese Voraussetzung wäre z.B. für 1,1-Dihalogenide erfüllt.

So gelang es auch, **28** mit Dichlordimethylsilan in das Sila-(3.1.1)propellan **100**⁵⁴ zu überführen. Seine Bildung war bereits im Rohprodukt zu erkennen, dessen Massenspektrum den Molekülpeak enthielt und im ¹H-NMR-Spektrum das für **100** sehr charakteristische, stark tieffeld-verschobene Signal für die Flankenprotonen bei 3.46 ppm aufwies. Bevorzugte Reaktion war erwartungsgemäß die intermolekulare Verknüpfung der Edukte zu Polymerem, von dem die flüchtigen Bestandteile durch Destillation aus einem 120°C-Bad bei 10⁻⁵ Torr abgetrennt werden konnten. In der Vorlage fanden sich unverbrauchtes Bi(tricycloheptan) **8** und Bis(chlorsilan) **36** im Verhältnis 1:1 und **100**; seine Ausbeute wurde durch ¹H-NMR-Integration zu 8% ermittelt. Im ¹³C-Kernresonanzspektrum dieses Gemisches ist das Dublett für die Kohlenstoffatome C-6/C-10 und C-13/C-17 bei $\delta = 55.9$ deutlich sichtbar. Versuche, **100** durch schonende Destillation wenigstens anzureichern, verringerten seine Ausbeute erheblich. Daß es eine äußerst empfindliche Verbindung darstellt, wurde auch schon früher beobachtet.

Die Umsetzung von **28** mit Dimethylzinndichlorid verfolgte die Idee, daß ein (3.1.1)Propellan mit größerem Zentralatom als Silicium wegen der verminderten Ringspannung höhere Stabilität besitzen sollte. Es wurden 40 mg (<1%) einer feinkristallinen Substanz isoliert, deren ¹H-NMR-Spektrum sich durchaus mit Struktur **101** vereinbaren läßt. Das Massenspektrum enthielt den Molekülpeak mit dem Isotopenmuster für Zinn. Für die Aufnahme eines ¹³C-Kernresonanzspektrums war **101** leider in den üblichen

Solventien nicht ausreichend löslich.

4.6. ^1H - und ^{13}C -NMR-Shifts in den Bis(n.1.1)propellanen

Vergleicht man z.B. die ^{13}C -NMR-Daten der Bicyclo(1.1.0)butane **26** und **6** mit denen der (1.1.1)Propellane **87** und **94** (siehe Schema 10), erkennt man, daß die Einführung eines dritten Ringes über der zentralen Bindung mit einem signifikanten Tieffeld-Shift der chemischen Verschiebungen für die Brückenkopf-Atome C-1/C-3 in **26** bzw. C-1/C-7 in **6** und der Signale für die Methylenbrücke in **26** bzw. die Flanken-Kohlenstoffe C-2/C-6 in **6** verbunden ist.

Natürlich waren in den Bis(n.1.1)propellanen, wenn überhaupt, nur viel kleinere Effekte zu erwarten, da ihr Ausmaß auch stark von der Größe der längsten Brücke abhängt. Dies zeigt sich beispielsweise in den beiden (n.1.1)-Propellanen **118** und **89** (siehe Schema 10): Beim Übergang des von GASSMAN⁴⁵⁾ dargestellten (3.1.1)Propellans **118** zu dem (4.1.1)Propellan **89** von HAMON⁴³⁾ reduziert sich die chemische Verschiebung der zentralen C-Atome um 23 ppm.

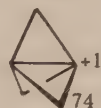
Als Vergleichsgrundlage, um nach ähnlichen Effekten in den Sila-bis(n.1.1)-propellanen zu suchen, bietet sich das bis-silylierte **34** an, dessen δ -Werte ebenfalls in Schema 10 zu finden sind. In die Diskussion werden nur die Verschiebungen für die Kohlenstoffatome C-1/C-3 und C-2/C-4 der Bicyclobutan-Untereinheiten und die der korrespondierenden Flankenprotonen 2-H/4-H einbezogen, die Tabelle 8 entnommen werden können.

Schema 10: Ausgewählte ^{13}C -NMR- (und ^1H -NMR-) δ -Werte von Bicyclo-(1.1.0)butanen und (n.1.1)Propellanen in ppm

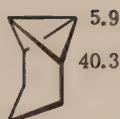
26 a)



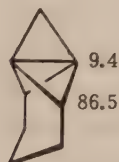
87 b)



6 c)



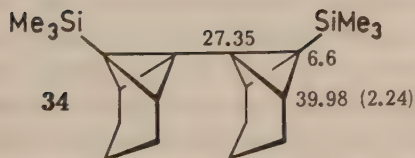
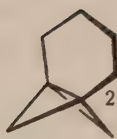
94 d)



118 e)

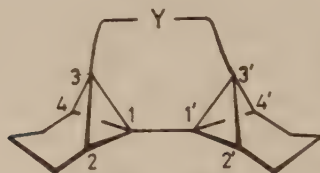


89 f)



a) Lit. 74, b) Lit. 47, c) Lit. 75, d) Lit. 51, e) Lit. 45, f) Lit. 43;

Tabelle 8: ^1H - und ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen für die Bicyclo-(1.1.0)butan-Untereinheiten in den Bis(n.1.1)propellanen (δ -Werte in ppm; gemessen in C_6D_6)



n	Brücken- glied(er)		2-H/ 4-H	C-1	C-3	C-2/ C-4
5	$\text{Me}_2\text{Si}^{\text{O}}\text{SiMe}_2$	104	2.35 ^{a)}	27.9 ^{b)}	8.1 ^{b)}	40.3 ^{b)}
4	$\text{Me}_2\text{Si-SiMe}_2$	114	2.43	29.7	13.3	45.3
3	$\text{SiMe}_2^{\text{c)}$	100	3.46	46.0	38.2	55.9
3	SnMe_2	101	2.66 ^{a)}	*	*	*

a) in CDCl_3 , b) in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, c) Lit. 54), * nicht bekannt

(5.1.1) Propellan **104** zeigt an den Positionen C-1 und C-2/C-4 beim Vergleich mit **34** praktisch keine Verschiebungsdifferenzen. Die geringen Tieffeld-Shifts für C-3 bzw. 2-H/4-H werden durch die Heterosubstitution an Silicium hervorgerufen - man vgl. den Einfluß bei Chlor-Substitution in **36** (Schema 10).

Erst beim Übergang von $n = 5$ zu $n = 4$ in **114** beginnen sich die chemischen Verschiebungen relativ zu **34** zu ändern: Im ^1H -NMR-Spektrum wird das Signal für 2-H/4-H um 0.2 ppm zu tieferem Feld verschoben. Die Kohlenstoffatome C-2/C-4 bewegen sich im ^{13}C -NMR-Spektrum um 5 ppm zu tieferem Feld, der Brückenkopf C-3 um rund 7 ppm; C-1 zeigt mit einer Differenz von ca. 2.5 ppm einen nur kleineren Effekt.

Deutlich bemerkbar macht sich die Zusatzspannung des cyclischen Systems

gegenüber dem offenkettigen **34** in (3.1.1)Propellan **100**: Die Flankenprotonen 2-H/4-H absorbieren um 1.2 ppm tiefer als die entsprechenden in **34**. Die Kohlenstoffatome C-2/C-4 zeigen Tieffeld-Verschiebung um 16 ppm. Noch stärkere Entschirmung erfahren die Brückenköpfe C-1 mit einer Differenz von etwa 19 ppm und C-3 mit gar 33 ppm.

Zwar sind für das Stanna-propellan **101** keine ^{13}C -NMR-Daten bekannt, aber bereits aus den Resonanzen der Flankenprotonen 2-H/4-H läßt sich beim Vergleich mit Sila-propellan **100** der Einfluß der Größe des Zentralatoms erkennen: Sie erfahren in **101** einen geringeren Tieffeld-Shift als in **100**.

4.7. Einige Beobachtungen am Rande

Die Zäsur, die die chemischen Verschiebungen zwischen den Propellanen mit $n = 5$ und $n = 4$ einerseits und Sila (3.1.1)propellan **100** andererseits erkennen lassen, sollte auch in ihren chemischen Reaktivitäten zum Ausdruck kommen. Eine Parallele zum Gang der chemischen Verschiebungen wird bereits für die Stabilitäten der Bis (n.1.1)propellane sichtbar: In Abwesenheit von Luftsauerstoff ließen sich alle Sila-propellane mit Ausnahme von **100** mehrere Wochen im Tiefkühlschrank lagern; **104** veränderte sich sogar über Monate bei Raumtemperatur nicht. Für **100** hingegen wurde in C_6D_6 -Lösung bei -78°C schon nach 24 Stunden langsamer Zerfall beobachtet; nach acht Tagen betrug die ^1H -NMR-spektroskopisch bestimmte Abnahme 40%. Definierte Zerfalls-Produkte wurden allerdings nicht gefunden.

Das Oxa-propellan **104**, das aufgrund seiner kernresonanzspektroskopischen Daten einem offenkettigen System sehr ähnlich zu sein scheint, zeigte auch gegenüber radikalischem Angriff unerwartete Stabilität: Bicyclo(1.1.0)butane addieren Thiophenol glatt an die zentrale Bindung^{33,76}. Auch einige (n.1.1.)-Propellane nahmen Thiophenol unter Spaltung der zentralen Bindung auf^{44b, 51,56}. **104** dagegen verhielt sich gegenüber diesem Agens auch in Gegenwart von Sauerstoff als Radikalstarter inert. Zusammen mit der Tatsache, daß sich die zentrale Bindung in **104** auch bei elektrophilem Angriff als deaktiviert zu erkennen gegeben hat (vgl. Kap. 4.3.1.1.), läßt dies an besondere Bindungsverhältnisse denken. erinnert man sich an den früher diskutierten β -Effekt durch Silicium, der nicht nur für **104**, sondern auch alle übrigen Sila-propellane aus den ^{13}C -NMR-Daten hervorgeht, wird die für **104** beobachtete (und für alle anderen Sila-propellane zu erwartende) verminderte Nucleophilie bzw. Affinität zu Radikalen anhand eines Bildes wie **104a** einsich-

tig.



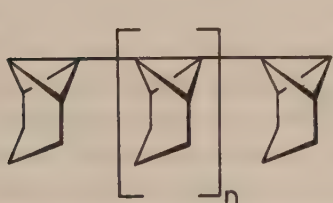
104a

Eine systematische Untersuchung der Chemie der Bis(n.1.1)propellane war im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich. Wie oben angedeutet, läßt aber gerade die Silicium-Substitution in den hier vorgestellten Systemen für zukünftige Untersuchungen mit interessanten Ergebnissen rechnen.

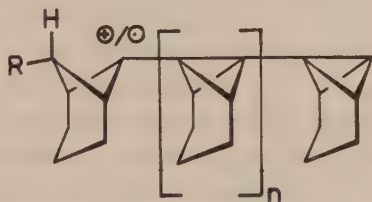
5. Brückenkopf-verknüpfte, höhere Oligomere des Tricyclo(4.1.0.0^{2,7})heptans (6)

5.1. Thermodynamische Betrachtungen

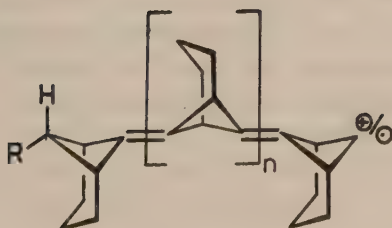
Kupplungsoligomere Bicyclo(1.1.0)butane des Typs **119** versprochen höchst interessante chemische Eigenschaften: Die Resultate für Bi(tricyclo(4.1.0.0^{2,7})-heptan) (**8**)^{3b,c} und seine Brückenkopf-substituierten Derivate ließen erwarten, daß sich die Systeme **119** gegenüber elektrophilen Reagenzien und Radikalen wie aufgestellte Dominosteine verhalten: Die Öffnung einer Bicyclobutan-Einheit zu **120** könnte die Öffnung aller Bicyclobutan-Elemente unter Bildung von Systemen des Typs **121** bewirken. Auch die Homolyse einer zentralen Bindung könnte einen solchen "Domino-Effekt" nach sich ziehen, der zu Diradikalen des Typs **122** führen würde.



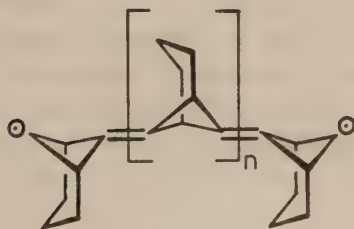
119



120



121

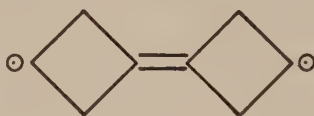


122

Bereits MOORE und COSTIN²⁾ haben darauf hingewiesen, daß 1,1'-gekuppelte Bicyclobutane - wenngleich konjugative Wechselwirkungen über die zentralen Bindungen zu erwarten sind - nicht unbedingt eine höhere kinetische Stabilität relativ zu "isolierten" Bicyclobutanen besitzen, da die Brückenkopf-Verknüpfung die Möglichkeit einer diradikalischen Ringöffnung vergrößert: Während für die Erzeugung eines Cyclobutyl-1,3-diyls (**123**) aus Bicyclo(1.1.0)-butan (**26**) 41 kcal/mol aufgebracht werden müssen, erfordert die Dissoziation beider zentraler Bindungen in Bisbicyclo(1.1.0)butan (**27**), die Diradikal **124** liefert, nur noch 26 kcal/mol.



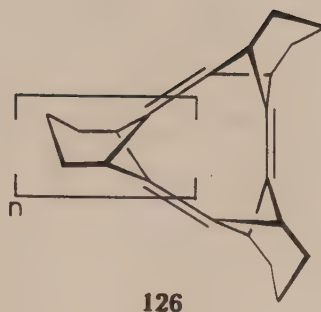
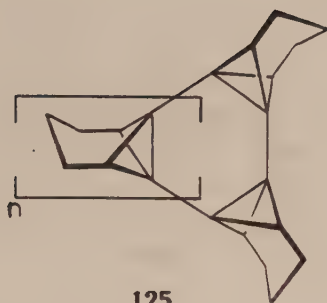
123



124

Überträgt man die von den Autoren für diese Abschätzung verwendeten thermochemischen Daten^{77,78)} auf die homologe Reihe **119** - die 2,4-endo-/endo-Methylenverbrückung sollte keine signifikanten Änderungen der Molekülgeometrie nach sich ziehen (über die genauen Auswirkungen vgl. Kap. 5.4.7.) - so läßt sich die Reaktionsenthalpie für die "Domino-Homolyse" zu **122** für beliebiges n in grober Näherung zu $H = (1-n) \times 20$ kcal/mol vorhersagen. Bereits für $n = 1$ sollte die diradikalische Ringöffnung nahezu thermoneutral, ab $n = 2$ sogar exotherm verlaufen.

Noch deutlicher wird die energetische Begünstigung der "Domino-Homolyse" in cyclischen Verbindungen des Typs **125**: Unter intramolekularer Absättigung aller Radikalzentren resultiert das Valenzisomere **126**, das im Vergleich zu den offenkettigen Analoga **122** eine zusätzliche π -Bindung besitzt und damit vermutlich schon für $n = 1$ stabiler ist als **125**.



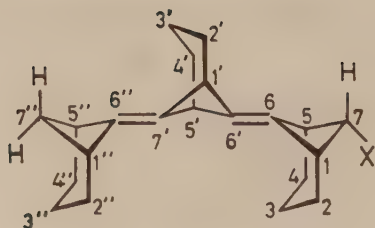
5.2. Additions-Reaktionen an 1,1':7',1''-Ter(tricyclo(4.1.0.0^{2,7}) heptan) (11)

Die Thermolyse des Trimeren **11**, die im Sinne einer "Domino-Homolyse" verlaufen könnte, hatte ein undefiniertes Produktgemisch geliefert¹⁹⁾. Dies mag nicht zuletzt auf die gänzlich unbekannte Folgechemie des Diradikals **122** mit $n = 1$ zurückzuführen sein.

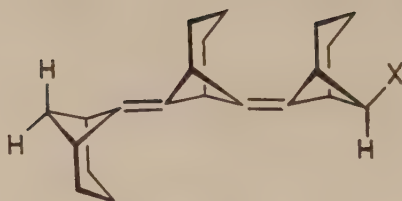
Wird hingegen die sukzessive Öffnung aller zentralen Bindungen in **11** durch radikalischen oder elektrophilen Angriff auf eine Bicyclo(1.1.0)butan-Untereinheit eingeleitet, sollten die Produkte aufgrund der strukturellen Ähnlichkeiten mit den Addukten an das Dimere **8** leicht aufzufinden sein.

5.2.1. **11** und Elektrophile

Mit Methanol reagierte **11** unter Säurekatalyse zu drei isomeren Methylethern im Verhältnis 4:2:1 ab, die in 75proz. Ausbeute erhalten wurden. Eine Auftrennung gelang nicht. Nach dem ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum des Gemisches lagen die drei isomeren "Trinorpinylidene" **127a-129a** vor. Für eine eindeutige Struktur-Zuordnung bezüglich der Konfiguration an den C-C-Doppelbindungen mangelt es allerdings an geeigneten Vergleichs-Daten bzw. der Röntgen-Struktur-Analyse der jeweils reinen Produkte.



127



128



129

127/128/129	a	b	c
X	OMe	OAc	SPh

Die ^1H -NMR-Spektren der drei Isomeren sind offenbar deckungsgleich. Das Triplet mit $J = 6 \text{ Hz}$ bei $\delta = 3.53$ für die 7-ständigen Protonen der drei Methylether sichert ihre exo-Stellung^{32,33}. Die endo-7''-H-Atome gaben sich bei $\delta = 1.36$ mit einem Dublett mit $J = 9 \text{ Hz}$ zu erkennen; die Brückenkopf-Protonen erschienen als Multipletts bei $\delta = 2.58\text{--}3.00$ (1-H, 5-H, 1''-H, 5''-H) und 3.15 (1'-H, 5'-H). Wie man dem ^{13}C -NMR-Spektrum des 4:2:1-Gemisches der drei Methylether (siehe Abb. 10) entnehmen kann, sind die erwarteten 18 Signalgruppen mit jeweils zwei bis drei Linien vorhanden. Für welche Isomeren die Linien zusammenfallen, kann nicht angegeben werden; in welchen Positionen gleiche chemische Verschiebungen beobachtet werden, sei hier nicht näher spezifiziert; die übrigen Resonanzen unterscheiden sich um $\Delta\nu \leq 30 \text{ Hz}$.

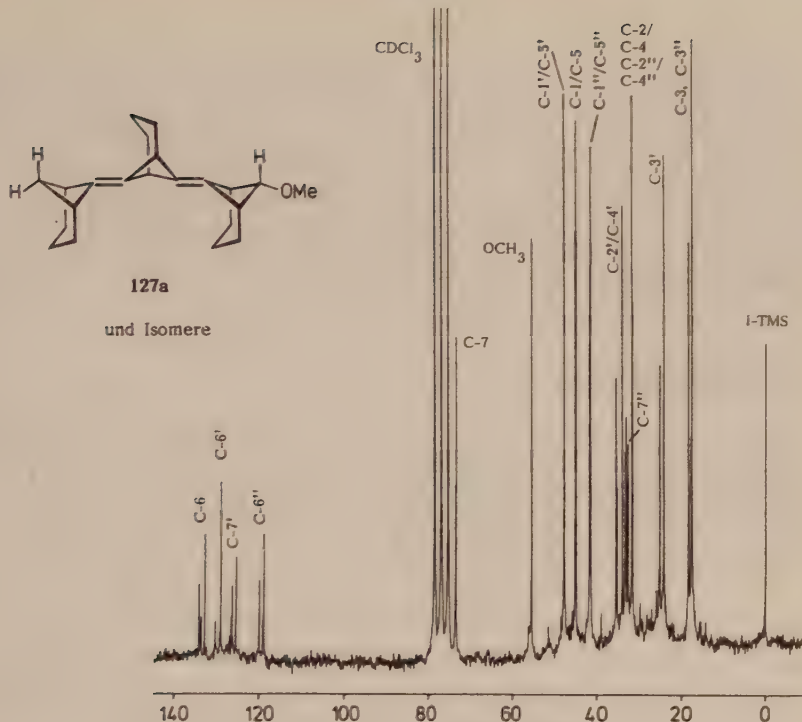


Abb. 10: ^{13}C -NMR-Spektrum des 4:2:1-Gemisches der drei isomeren Methylether nach Addition von Methanol an **11** in CDCl_3

Aus der Addition von Eisessig an **11** resultierte in 61proz. Ausbeute ein 4:2:1-Gemisch der drei Acetate aus der "Trinorpinyliden"-Reihe **127b-129b**; eine Reinsolierung wenigstens einer Komponente schlug fehl. Der Struktur-Typ der drei Produkte ist durch das ^1H - und ^{13}C -Kernresonanzspektrum gesichert. Hinweise auf die Konfiguration an den C-C-Doppelbindungen gab es wiederum nicht; selbst mit Hilfe der Daten für die entsprechenden Addukte **17d** und **18d** an das Dimere **8** (deren Konstitution durch die Röntgenstruktur-Analyse des *trans*-Isomeren **17d** eindeutig festgelegt ist^{3c)}) wäre eine Zuordnung rein spekulativ.

Für die *exo*-Stellung des 7-H in den drei Acetaten stehen die Triplets mit $J = 6 \text{ Hz}$ bei $\delta = 4.67$ (Minderkomponenten) und 4.69 (Hauptprodukt) im ^1H -NMR-Spektrum des Gemisches^{32,33)}. Alle anderen Protonen unterscheiden sich in ihren chemischen Verschiebungen offenbar nicht. Ebenfalls charakteristisch absorbierten die *endo*-7''-Wasserstoffe als Dublett mit $J = 9 \text{ Hz}$ bei

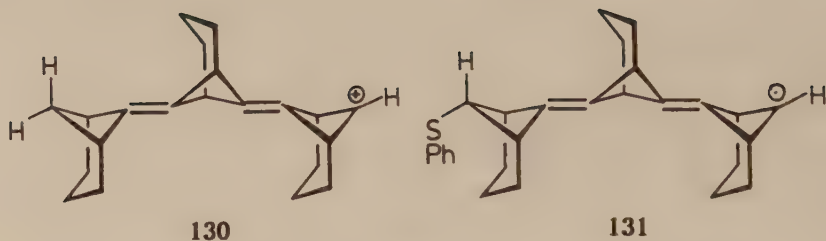
$\delta = 1.33$ und die Vierring-Protonen als Multipletts bei $\delta = 2.60-2.91$ (1''-H, 5''-H), $2.91-3.13$ (1-H, 5-H), 3.18 (1'-H, 5'-H). Das ^{13}C -NMR-Spektrum für das Gemisch der drei Acetate zeigt einen dreifachen Liniensatz im Verhältnis 4:2:1 mit den erwarteten 17 Signalen. Für einige Positionen sind die δ -Werte für zwei der drei Isomeren identisch; alle übrigen Kohlenstoffatome weisen Differenzen mit maximal 28 Hz auf, die mit Ausnahme der Signale für den Acetat-Rest gleiches Vorzeichen besitzen.

5.2.2. 11 und Thiophenol

Additionsreaktionen von Thiophenol an Bicyclo(1.1.0)butane wurden u.a. in Arbeiten von SZEIMIES und Mitarbeitern^{33,76)} beschrieben. Im Falle von **8** hatte die Umsetzung mit Thiophenol in einer Radikalketten-Reaktion zu den trans/cis-isomeren Thioethern **17f** und **18f** im Verhältnis 1:1 geführt^{3b,c)}.

Die analoge Reaktion von **11** erbrachte drei isomere Thioether im Verhältnis 5:2:1 in einer Ausbeute von 70%. Auch hier gelang es nicht, das Gemisch aufzutrennen. Daß die drei Produkte aber die drei Isomeren aus der "Trinorpinyliden"-Reihe **127c-129c** darstellen, folgte zweifelsfrei aus den Kernresonanzspektren des Gemisches; die Konfiguration an den Doppelbindungen ist allerdings unklar.

Die exo-Stellung des 7-H in den drei gefundenen Isomeren folgte schlüssig aus dem ^1H -NMR-Spektrum des Gemisches (siehe Abb. 11), in dem die Signale als Triplets mit $J = 6$ Hz bei $\delta = 3.73$ (Minderkomponenten) und 3.75 (Hauptprodukt) registriert wurden^{32,33)}. Alle chemischen Verschiebungen für die übrigen Wasserstoffatome der beiden Isomeren differieren offensichtlich nicht. Die endo-7''-Protonen sind als Dublett mit $J = 9$ Hz bei $\delta = 1.30$ zu erkennen; die Brückenkopf-Protonen absorbierten als Multipletts bei $\delta = 2.55-2.90$ (1''-H, 5''-H), $2.90-3.10$ (1-H, 5-H) und 3.20 (1'-H, 5'-H). Das ^{13}C -Kernresonanzspektrum des Gemisches weist bei den erwarteten 19 Linien drei Signale wenig unterschiedlicher chemischer Verschiebung auf ($\Delta\nu \leq 26$ Hz), die für zwei der drei Isomeren an einigen Zentren zusammenfallen. Die Aromaten-Signale zeigen überhaupt keine Isomeren-Aufspaltung.



2. Nach allgemeiner Vorstellung^{3b,33,76)} wird die radikalische Addition von Thiolen an Bicyclo(1.1.0)butane durch den Angriff eines Thiyl-Radikals auf die zentrale Bindung initiiert, der stereoselektiv von der Unterseite erfolgt. Dieser Modus findet sich auch für die Umsetzung von **11** mit Thiophenol wieder, da das 7-H in den drei Thioethern die exo-Stellung einnimmt. Die Abstraktion eines Protons durch ein Radikal **131** bzw. seine Isomere führt sicher zu den Produkten.

3. Fraglich bleibt - egal ob für ionische oder radikalische Additionen - ob die Tricycloheptan-Einheiten in **11** nach dem Primärangriff schrittweise oder konzertiert geöffnet werden. Da die gleichzeitige Spaltung aller zentraler Bindungen nur bei cisoider oder transoider Konformation aller Tricycloheptan-Elemente möglich wäre, ist sicher dem stufigen Verlauf der Vorzug zu geben.

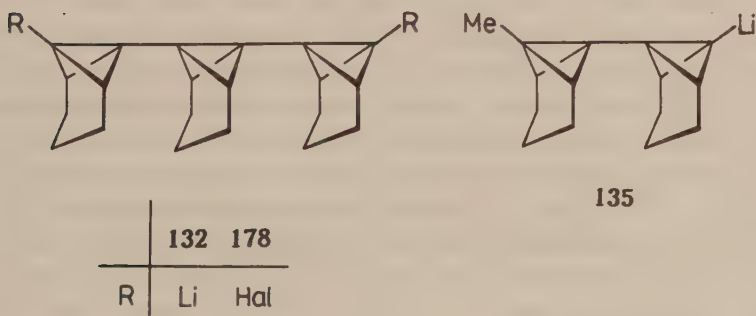
5.3. Syntheseversuche für das Tetramere 25

5.3.1. Einführung

Die im letzten Punkt vorgestellten Additions-Reaktionen des Trimeren **11** sprechen stark für eine "Domino-Heterolyse" in den Tricycloheptan-Oligomeren der Struktur **119**. Das Tetramere **25** war nicht allein von Interesse, da es diesen Reaktions-Typ bestätigen könnte. erinnert man sich an die thermodynamischen Betrachtungen in Kap. 5.1., sollte die Öffnung der Bicyclo(1.1.0)butan-Zentralbindungen in den Oligomeren **119** ab $n = 2$ exotherm verlaufen. Wenn das Konzept der "Domino-Homolyse" Realität besitzt, könnte dies für **25** bedeuten, daß es nicht isolierbar ist, sondern nur als Folgeprodukt des Diradikals **122** mit $n = 2$.

Für den präparativen Zugang zu **25** (bzw. einem Folgeprodukt des Diradikals **122** mit $n = 2$) kommen prinzipiell zwei Methoden in Betracht, die sich auch für die Darstellung der niederen Homologen **8** und **11** als erfolgreich erwiesen hatten:

Das Chlorid **13** hatte in einer Eliminierungs-Additions-Reaktion mit Anion **12** das Tricycloheptan-Dimere **8** in 68proz. Ausbeute^{3c)} (vgl. Schema 1), mit Dianion **28** das Trimere **11** in 15proz. Ausbeute geliefert. Bei analogem Reaktionsverlauf könnte aus Dianion **132** und **13** das Tetramere **25** resultieren.



Mit seinen vier Tricycloheptan-Einheiten ist **25** aber auch das formale Dimere des Bi(tricycloheptans) **8**, so daß ebenfalls die Oxidation des Monoanions **30** das Kupplungsprodukt **25** liefern sollte; man vgl. hierzu die Synthesen des Hexamethyl-substituierten Bisbicyclo(1.1.0)butans **2**²⁾ sowie des Tricyclohep-

tan-Dimeren **8**^{3a,c)} über die Kupfer-Spezies **4** bzw. **15**.

Nicht beide Methoden schienen aber gleichermaßen für die Darstellung von **25** geeignet: Bereits bei der Herstellung des Trimeren **11** auf dem Eliminierungs-Additions-Weg hatte es sich als schwierig erwiesen, das Produkt aus dem polymeren Rückstand herauszudestillieren. Dieses Problem würde sich ebenfalls für **25** stellen und umso stärker ins Gewicht fallen, je geringer sein Anteil wäre. Vergleicht man die Ausbeuten an **8** und **11**, die über das Brückenkopf-Olefin **14** erzielt wurden und berücksichtigt, daß bereits früher ein sterischer Faktor für den nucleophilen Abfang von **14** diskutiert werden mußte (vgl. Tabelle 4, Kap. 2.3.3.2.), ließ die Umsetzung von Dianion **132** mit Chlorid **13** keine große Effizienz bezüglich **25** erwarten. Nicht zuletzt auch wegen des wesentlich leichteren Zugangs zu **8** als zu **11** wurde hier dem alternativen Weg zum Tetrameren-Gerüst, also der Verknüpfung zweier Bi(tricycloheptan)-Einheiten, der Vorzug gegeben.

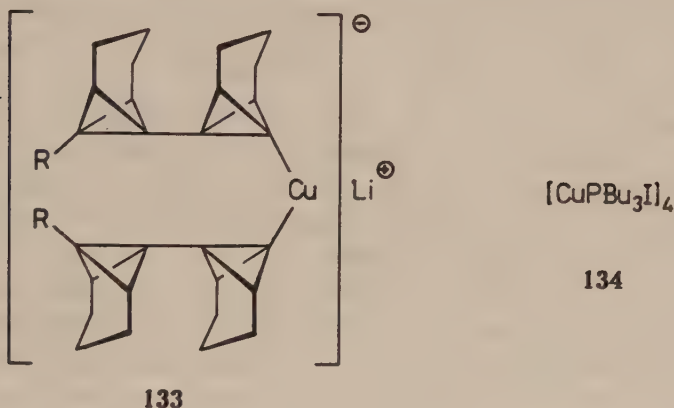
5.3.2. Via oxidative Cuprat-Kupplung

Die oxidative Kupplung von Organylresten R in Homocupraten R_2CuLi wurde erstmals von WHITESIDES und Mitarbeitern^{79,80)} berichtet. Obgleich die Autoren gerade für tertiäre Reste nur schlechte Ausbeuten an Kupplungsprodukten erhielten, verlief die Anwendung der von ihnen gefundenen C-C-Verknüpfungsmethode bei der Darstellung der Bicyclo(1.1.0)butan-Dimeren **2**²⁾ und **8**^{3a,c)} erfreulich ergiebig: Die Ausbeuten über die Homocuprate **4** bzw. **15** betrugen 62 bzw. 61%. Darüberhinaus zeigten die erfolgreichen Synthesen von **2** und **8**, daß die Edukte und Produkte von den während der Reaktion durchlaufenen Kupfer-Spezies nicht in nennenswertem Ausmaß isomerisiert wurden - die durch Metallionen elektrophil katalysierte Umlagerung von Systemen mit Bicyclobutan-Struktur ist eine häufig beobachtete Reaktion^{81,82)}. Für eine oxidative Cuprat-Kupplung von Bi(tricyclo(4.1.0.0^{2,7})hept)-1-yl-Anionen zum Tetrameren-Gerüst schienen dies günstige Voraussetzungen.

5.3.2.1. Von "Monoanion" **30**

Es sei daran erinnert, daß **8** nicht gezielt in nur einer Brückenkopf-Position lithiiert werden konnte. Die im folgenden beschriebenen Umsetzungen wurden daher mit anionischem Material durchgeführt, das durch Metallierung von **8** mit 0.9 Moläquivalenten BuLi in Ether gewonnen wurde und nur etwa 75%

30, daneben auch Dianion 28 enthielt (vgl. Kap. 2.2.).



133	a	b	c
R	H	Me	Li

Cuprat-Kupplungen werden im Eintopf-Verfahren durchgeführt, bei dem das Homocuprat bei -78°C durch Umsetzung eines Kupfer(I)-Salzes oder -Komplexes (hier wurde der Komplex **134** gewählt, der auch bei den Synthesen von **2** und **8** Verwendung fand) mit der Organolithium-Verbindung in situ dargestellt und anschließend bei derselben Temperatur oxidiert wird. Die entsprechende Umsetzung von **30** in einer Ether/THF-Lösung mit **134** in THF bei -78°C und Zugabe von Nitrobenzol (das sich für die Oxidation der Homocuprate **4** und **15** als erfolgreich erwiesen hatte) lieferte nach destillativer Aufarbeitung aus einem 160°C -Bad bei 10^{-5} Torr flüchtiges Material, dessen ^1H -NMR-Spektrum nicht umgesetztes Edukt **8** neben Tri-*n*-butylphosphin anzeigte. Hinweise auf das gewünschte Produkt **25**, das sich an seinen charakteristischen Signalen für die Flankenprotonen leicht erkennen lassen sollte, waren nicht gegeben; ebensowenig ließ das ^1H -Kernresonanzspektrum auf ein alternatives Produkt schließen. Der reisolierte Anteil an **8** wurde ^1H -NMR-spektroskopisch zu etwa 80% bestimmt.

Nach einer Wiederholung derselben Reaktionsfolge, jedoch bei 0°C , erbrachte

die destillative Aufarbeitung laut ^1H -NMR-Spektrum wiederum **8**, das diesmal auch von Polymerem begleitet war. Hinweise auf **25** oder ein anderes definiertes Produkt fehlten. Gemäß ^1H -NMR-Integration hatte sich der rückgewonnene Anteil an **8** gegenüber dem Experiment bei -78°C um etwa 50% reduziert.

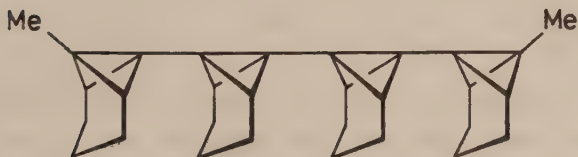
Um diese Ergebnisse deuten zu können, stellt sich natürlich die Frage, ob sich Homocuprat **133a** überhaupt gebildet hatte. Theoretisch sollte es möglich sein, die Cuprat-Bildung ^1H -NMR-spektroskopisch zu verfolgen, wie NMR-Untersuchungen an Dimethylcupraten unterschiedlicher Zusammensetzung^{83,84} zeigen. Wegen der schlechten Löslichkeit von **30**, die eine hohe Verdünnung und vor allem den Einsatz von THF als Solvens bedingte, schien dies hier aber wenig aussichtsreich. Auch aus der Umsetzung mit einem Alkylhalogenid war keine eindeutige Aussage zu erwarten, bedenkt man, daß sowohl "Cross Coupling" via Cuprat **133a** als auch die nucleophile Substitution durch nicht koordiniertes **30** zu identischen Produkten (1-Alkyl-bi(tricycloheptanen)) führen würden. Darüberhinaus hatten sich entsprechende Umsetzungen des niederen homologen Cuprats **15**, dessen Existenz ja durch die Oxidation zu $\mathbf{8}^{3a,c)}$ gesichert ist, als wenig erfolgreich erwiesen⁸⁵.

Gewisse Anhaltspunkte ergaben sich aber aus Beobachtungen während der Reaktions-Durchführung: Üblicherweise wird die Cuprat-Bildung von einer spontanen Schwarz-Färbung beim Vereinigen der beiden Edukte begleitet (wie erfolgreiche Cuprat-Kupplungen zeigen). Bei -78°C blieb diese Farb-Reaktion völlig aus und konnte auch nach einer Stunde noch nicht beobachtet werden; bei 0°C hingegen färbte sich das Reaktionsgemisch immerhin bräunlich ein. Zusammen mit dem hohen Edukt-Anteil scheint dies bei -78°C nicht auf die Bildung von **133a** hinzudeuten. Bei Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 0°C könnte die Cuprat-Bildung einsetzen, sofern die Farb-Reaktion ein Indikator dafür ist. Andererseits muß bei dieser Temperatur auch der rasche thermische Zerfall von **133a** in Erwägung gezogen werden - die thermische Labilität von Cupraten wird vielfach erwähnt (z.B. Lit.^{80,83,86}) und begründet die meist tiefen Reaktions-Temperaturen. Dies wäre eine Möglichkeit, den deutlichen Verlust an Edukt und die Polymeren-Bildung zu erklären. Alternativ könnte - die Bildung und Stabilität von **133a** bei 0°C vorausgesetzt - tatsächlich Kupplung der Reste zu **25** stattgefunden haben, dessen Ringöffnung über Diradikal **122** mit $n = 2$ zur Polymerisation geführt haben könnte.

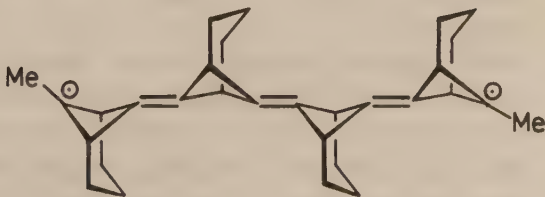
5.3.2.2. Von Anion **135**

Gegenüber **8**, das ja das Problem der Konkurrenz von Erst- und Zweitmetallierung zeigt, besitzt Methylverbindung **49** nur ein acides Proton, das durch Umsetzung mit BuLi in Ether binnen vier Tagen bei Raumtemperatur gegen Lithium in **135** ersetzt wurde. Zwar würden die Methylgruppen in **136**, dem Kupplungsprodukt aus Cuprat **133b**, im Vergleich zum unsubstituierten **25** keine Stabilisierung des Tetrameren-Gerüsts einbringen, könnten aber das Auffinden einer spontanen Ringöffnung zu Diradikal **137** erleichtern - **137** könnte wegen der Stabilisierung durch die Methyl-Substituenten weniger rasch zur Polymerisation neigen als das entsprechende unsubstituierte Derivat.

Allerdings ergaben sich wegen der Schwerlöslichkeit von **135** wenig günstige Voraussetzungen für seine Reaktion mit dem Kupfer-Komplex **134**: Weder gelang es, die Metallierung von **49** in Ether bei einer Verdünnung durchzuführen, bei der der Haupt-Anteil an **135** in Lösung blieb, noch ließ sich einmal ausgefallenes **135** mittels THF in Lösung bringen. Für die Reaktion mit **134** stand daher nur die Gleichgewichts-Konzentration an gelöstem **135** zur Verfügung.



136



137

Vereinigte man die Komponenten bei -78°C , setzte weder eine Farb-Reaktion (s.o.) ein, noch klärte sich die Suspension von **135**. Ließ man das Reaktionsgemisch allmählich auf Raumtemperatur kommen, konnte ab 0°C eine langsame Einfärbung beobachtet werden. Die Oxidation der gefärbten Lösung bei -78°C durch Zugabe von Nitrobenzol lieferte nach destillativer Aufarbeitung aus einem 160°C -Bad bei 10^{-5} Torr flüchtiges Material, aus dem 68% an Edukt **49** redestilliert wurden. Der Rückstand zeigte im ^1H -NMR-Spektrum polymeres Material - Hinweise auf **136** gab es nicht.

Daß hohe Anteile an Edukt reisoliert wurden, legt sicher nahe, daß sich Cuprat **133b** nicht befriedigend gebildet hatte. Als Grund dafür reicht aber die ungenügende Löslichkeit von **135** allein nicht aus. Die thermische Stabilität von **133b** angenommen, wäre die Cuprat-Bildung nur stark verlangsamt. Daher müssen auch andere Ursachen diskutiert werden, die natürlich auch im Falle von "Monoanion" **30** eine Umsetzung mit der Kupfer-Spezies **134** verhindert haben könnten: Vor allem ist an sterische Gründe zu denken - eine Koordination zweier Bi(tricycloheptan)-Einheiten am Kupfer(I)ion könnte wegen ihres Raumbedarfs scheitern. Daß hingegen die starken Basen **30** bzw. **135** die ursprünglichen Liganden am Kupfer nicht verdrängen könnten, erscheint eher fraglich.

5.3.2.3. Von Dianion **28**

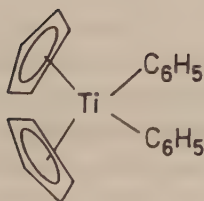
Zwar mußte wegen der Bisfunktionalität von **28** bei Umsetzung mit Komplex **134** neben der Bildung des gewünschten Cuprats **133c** auch mit intra- und intermolekularen Konkurrenz-Reaktionen gerechnet werden, jedoch ließ seine bedeutend bessere Löslichkeit gegenüber **30** und vor allem **135** eine andere Aggregation vermuten, die vielleicht mit höherer Nucleophilie verbunden wäre.

Wurde die übliche Reaktionsabfolge mit Dianion **28** in THF bei -78°C durchgeführt, ließ das ^1H -NMR-Spektrum des Rohprodukts nach destillativer Aufarbeitung keine eindeutigen Hinweise auf das Tetramere **25** erkennen, schloß seine Anwesenheit aber auch nicht grundsätzlich aus. Das Massenspektrum dieses Materials enthielt mit geringer Intensität den Molekülpeak für **25** und ein Fragment, das dem Verlust einer Tricycloheptan-Einheit entstammen könnte. Es gelang allerdings nicht, eine entsprechende Substanz durch Destillation oder Kristallisation zu isolieren oder wenigstens anzureichern.

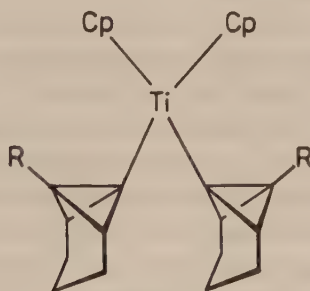
5.3.3. Aus entsprechenden Titan-organischen Vorstufen

5.3.3.1. Grundlagen

Angeregt durch die Bildung von Biphenyl bei der photochemisch induzierten reduktiven Eliminierung von "Titanocen" aus Biscyclopentadienyl-diphenyl-titan (**138**)⁸⁷⁾ untersuchte BUTKOWSKIJ-WALKIW²²⁾ das Verhalten der Bis(tricyclo-(4.1.0.0^{2,7})hept-1-yl)-titanocene **139** beim Bestrahlen mit einer Quecksilberhochdruck-Lampe. Daß aus **139a** das Dimere **8** in 60proz. Ausbeute erhalten wurde²²⁾, das bis-deuterierte **139b** das entsprechende Dimere **29** zu 80% lieferte⁸⁸⁾, daneben auch die Bildung des bis-methylierten **33** aus **139c** nachgewiesen werden konnte⁸⁸⁾, ermutigte zu der Frage, ob sich auch an Titan koordinierte Bi(tricyclo (4.1.0.0^{2,7})heptan)-Einheiten verknüpfen ließen.



138

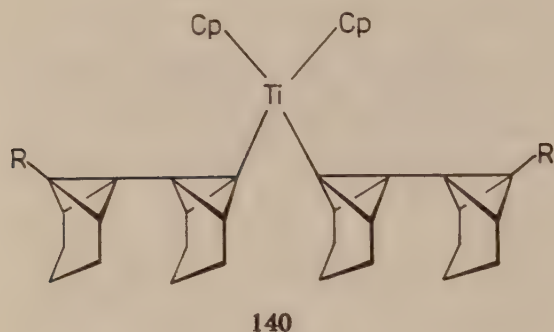


139

139	a	b	c	d	e
R	H	D	Me	Me ₃ Si	Ph

Die als Ausgangsmaterial benötigten Bis(bi(tricyclohept)-1-yl)-titanocen-Verbindungen **140** sollten auf dem Metallierungs-Transmetallierungs-Weg durch Reaktion von Biscyclopentadienyl-titaniumdichlorid (Titanocendichlorid) mit zwei Moläquivalenten der entsprechenden Organolithium-Base erhältlich sein. Mit dieser typischen Reaktionssequenz⁸⁹⁾ gelang auch die Synthese der Bis(tricy-

clohept-1-yl)-Derivate **139**^{22,88)}.



140	a	b
R	H	Me

5.3.3.2. **30** und Titanocendichlorid

Setzte man "Monoanion" **30** bei 0°C mit Titanocendichlorid um, fehlte im ¹H-NMR-Spektrum des Rohprodukts nach zweistündiger Reaktionszeit ein charakteristisches Cyclopentadienyl-Signal, das auf die Bildung des Komplexes **140a** hätte schließen lassen. Neben unverbrauchtem **8** waren hohe Anteile an undefiniertem Material zu erkennen, das sich durch das Fehlen der Tricycloheptan-Einheiten auszeichnete. Ließ man diese NMR-Probe zehn Stunden bei Raumtemperatur stehen, konnte nur noch Polymeres festgestellt werden.

5.3.3.3. **135** und Titanocendichlorid

Ähnliche Beobachtungen wurden auch bei der Umsetzung von Anion **135** mit Titanocendichlorid gemacht: Nach vier Stunden bei 0°C ließ das ¹H-NMR-Spektrum des Rohprodukts nicht auf eine Reaktion zu **140b** schließen. Es zeigte hauptsächlich Edukt neben wenig Polymerem an. Auch die Zugabe von THF als Lösungsvermittler konnte die gewünschte Reaktion nicht initiieren. Erst nach einem Tag bei Raumtemperatur begann sich eine langsame Veränderung des Materials abzuzeichnen, die nach fünf Tagen noch nicht abgeschlossen war: Das ¹H-Kernresonanzspektrum wies auf ein komplexes Gemisch mit immer noch deutlichen Anteilen an **135** hin; Signale im Olefin-Bereich ließen

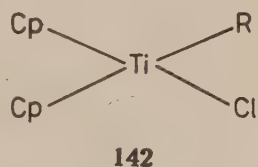
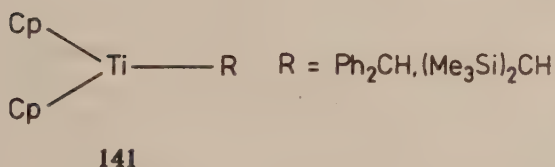
auf Umlagerungsprodukte unbekannter Struktur schließen, Anzeichen für **140b** waren allerdings nicht gegeben, so daß keine weitere Untersuchung erfolgte.

In einem anderen Versuch führte die Zugabe von Titanocendichlorid zu einer etherischen Suspension von **135** bei Raumtemperatur laut ^1H -NMR-Spektrum zwar zum vollständigen Verbrauch des Edukts, jedoch wies das entstandene Produktgemisch keine Bi(tricycloheptan)-Einheiten mehr auf.

5.3.3.4. Diskussion

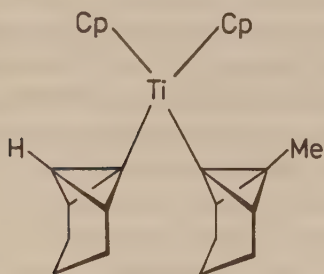
Sowohl für **30** als auch **135** scheint die Umsetzung mit Titanocendichlorid eine langsame Reaktion zu sein. Daß die gewünschten Produkte **140a** und **140b** auch nach längerer Reaktionszeit nicht nachzuweisen waren, schließt ihre Bildung nicht vollständig aus - bei thermischer Labilität könnten sie bei den Reaktionsbedingungen der Thermolyse zu unbekannten Produkten unterliegen. Dabei würden elektronenarme Titanocen-Spezies entstehen, die vermutlich noch vorhandenes Edukt in unbekannter Weise zu isomerisieren vermögen.

Auf der anderen Seite bleibt die Rolle des potentiell elektrophilen Titanocendichlorids unklar: Da **30** und **135** nach kurzer Reaktionszeit weitestgehend unverändert waren, erscheint es nicht als sehr effektiver Katalysator für ihre Gerüstumlagerung. Der langsame Verbrauch der Edukte auf diesem Wege kann aber nicht ausgeschlossen werden.

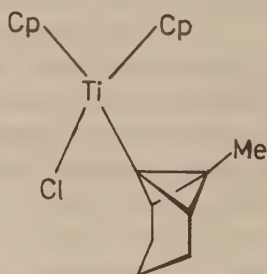


Wurde ursprünglich die Koordinierung zweier Bi(tricycloheptan)-Einheiten an Kupfer(I) unter sterischen Gesichtspunkten in Frage gestellt, gilt dies für das wesentlich kleinere Titan(IV)ion umso mehr. Zu den bislang sperrigsten Substituenten, die an Titan gebunden werden können, zählen meines Wissens die Adamantyl-Gruppen in Tetra(adamant-1-yl)titan⁹⁰⁾. Der Versuch, Titanocen-Komplexe Cp_2TiR_2 mit Benzhydryl- oder Bis(trimethylsilyl)methyl-Resten aus Titanocendichlorid zu erzeugen, führte zur "reduktiven Alkylierung" am Titan

unter Bildung der Titan(III)-Komplexe **141**⁹¹⁾. Die Autoren führten diesen Reaktionsverlauf auch auf die Sperrigkeit der Liganden zurück, die die Zweit-Alkylierung des intermediären Halogen-Komplexes **142** verhindern könnte. Entsprechend könnte auch die Umsetzung von **30** bzw. **135** in einer langsamen Reaktion nur bis zur Stufe von Chlor-{1,1'-bi(tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)-titanocen bzw. seinem 7'-methylierten Analogon geführt haben. Es ist denkbar, daß sich diese Verbindungen bei den Reaktionsbedingungen undefiniert zersetzten - z.B. scheiterten auch Bemühungen, den unsymmetrischen Titanocen-Komplex **143** in einer zweistufigen Sequenz via **144** zu synthetisieren^{22, 88)}. Letztlich wiesen bereits in der Reihe der Bis(tricyclohept-1-yl)-Komplexe **139** die mit zunehmendem Raumbedarf der Substituenten am Tricycloheptan-Gerüst geringeren Ausbeuten an **139** darauf hin, daß die Erzeugung von Titanocen-Komplexen mit brückenkopf-substituierten Tricycloheptan-Resten einer sterischen Beschränkung unterliegt.



143



144

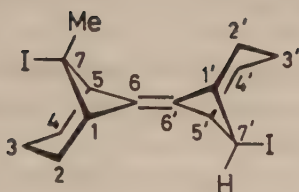
4.3.4. Oxidative Dimersierung ohne Übergangsmetall-Spezies

Es besteht auch die Möglichkeit, nicht koordinierte Organolithium-Verbindungen mit Hilfe eines Oxidationsmittels zu kuppeln⁹²⁾. Entsprechende Versuche an Tricyclohept-1-yl-lithium **12** verliefen unterschiedlich^{3c, 19)}. Der Einsatz von Nitrobenzol führte nicht zum Erfolg; mit Iod wurde das Dimere **8** in 16-proz. Ausbeute erhalten. Allerdings ist ungeklärt, ob das letzte Ergebnis als Indiz für die direkte Kupplung der beiden Tricycloheptan-Einheiten zu werten

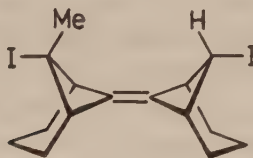
ist, da Anion **12** ebenso mit Iod in die Iod-Verbindung **145** übergeführt werden könnte, die dann als Ausgangsmaterial für die bekannte Eliminierungs-Additions-Sequenz fungieren würde, die das Dimere **8** via Brückenkopfolefin **14** liefert.



145



146



147

Bei Titration einer Suspension von Anion **135** in Ether/THF mit einer ethereischen Iod-Lösung bei Raumtemperatur wurde weniger als ein halbes Mol-äquivalent Iod verbraucht. Nach wäßriger Aufarbeitung fielen aus Ether 8% kristallines Material an, dessen Kernresonanzspektren auf ein 2:1-Gemisch der isomeren Diiodide **146** und **147** schließen ließ. Im Massenspektrum war zwar der Molekülpeak nicht zu erkennen, aber das Fragment durch Iod-Abspaltung aus **146/147** stellte den Basispeak. Aus der Mutterlauge wurden durch Destillation 42% des Edukts **49** zurückgewonnen; im Rückstand verblieb laut ^1H -NMR-Spektrum wenig Addukt **146/147** neben Polymerem.

Die *exo*-Stellung der 7'-Wasserstoffatome in den beiden Isomeren folgte schlüssig aus dem ^1H -Kernresonanzspektrum des Gemisches, das zwei Triplets mit $J = 6 \text{ Hz}$ bei $\delta = 4.64$ (**147**) und 4.63 (**146**) aufwies^{32,33}. Alle übrigen Protonen von **146** und **147** unterscheiden sich in ihren chemischen Verschiebungen offenbar nicht. Die Methylgruppen absorbierten als Singulett bei $\delta = 2.33$, die Brückenkopf-Protonen als Multiplets bei $\delta = 2.66$ (1-H/5-H)

und 2.79-3.03 ($1^1\text{H}/5^1\text{H}$).

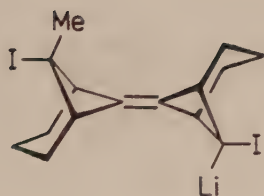
Über die Konfiguration an C-7 gab weder das ^1H - noch das ^{13}C -NMR-Spektrum Auskunft. Aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum geht allerdings hervor, daß bezüglich dieser Position keine Isomeren vorliegen. Die Zuweisung der endo-Konfiguration für das Iod-Atom erfolge daher in Anlehnung an die unsubstituierten Iod-Addukte **17e/18e**, für die sich die Stellung beider Substituenten eindeutig dem ^1H -NMR-Spektrum des Gemisches entnehmen ließ. Dabei wird für die Bildung von **17e/18e** sowie **146/147** ein ähnlicher Mechanismus zugrunde gelegt (siehe unten).

Im ^{13}C -NMR-Spektrum des Gemisches **146/147** finden sich die erwarteten 11 Signale mit Ausnahme des Signals für die Methylgruppen als Doppellinien mit $\Delta\nu \leq 18$ Hz. Die stark hochfeld-verschobenen Signale für C-7' bzw. C-7 (Dublett bei $\delta = 1.03/1.27$ bzw. Singulett bei $-1.32/-0.95$) stützen die Iod-Substitution in diesen Positionen.

Für die Identifizierung der anti- bzw. syn-Verbindung in den Kernresonanzspektren wurde auf die Acetate **17d/18d** zurückgegriffen: Die dem anti-Acetat **17d** zugehörigen Resonanzen (seine Konstitution ist durch Röntgenstrukturanalyse eindeutig festgelegt^{3c)}) erscheinen im ^{13}C -NMR-Spektrum bei geringfügig höherem Feld als die der syn-Verbindung **18d**. Dementsprechend wurden die hochfeld-verschobenen Signale der doppelten Intensität im ^{13}C -NMR-Spektrum des Gemisches **146/147** der trans-Verbindung **146** zugeschrieben.

Eine einfache Erklärung für die Herkunft von **146/147** setzt bei der Metallierung von Methyl-Verbindung **49** an. Wenn diese mit einem Moläquivalent BuLi unter den gewählten Bedingungen nicht quantitativ verlief, wäre noch in untergeordnetem Maße **49** vorhanden, das Iod addieren könnte (der Mechanismus bleibt wie im Falle von **8** unklar^{3c)}, sollte aber analog sein). Die nur geringe Ausbeute an **146/147** würde diesen Weg unterstützen. Da die Bildung von **146/147** reproduzierbar war, stellt das Ergebnis in diesem Sinn kein reines Artefakt dar. Unverständlich bleibt aber, daß Versuche, **146/147** durch gezielte Iodierung von **49** zu erzeugen, nur zu polymerem Material führten.

Eine alternative Genese der Iod-Addukte müßte von Lithium-Verbindung **135** ausgehen. Das Produkt der 1,4-Addition von Iod an **135** wäre aber das Carbenoid **148**, das unter den Reaktionsbedingungen kaum Stabilität besitzen dürfte - so daß dieser Verlauf wenig plausibel erscheint.



148



149

Für die eigentliche Zielsetzung, das Tetramere **136** zu synthetisieren, bietet die Umsetzung von **135** mit Iod wenig Perspektiven. Im Zusammenhang mit der entsprechenden Reaktion der Tricycloheptyl-Lithium-Verbindung **12** scheint noch erwähnenswert, daß eine Iodierung von **135** zu **149** nicht beobachtet wurde.

5.3.5. Ausblick

Die in den letzten Punkten vorgestellten Versuche konnten die Tetrameren **25** bzw. **136** durch die formale Dimerisierung der Anionen **30** bzw. **135** nicht erbringen. Einzig die Oxidation des Cuprats **133c** lieferte Material der gewünschten Masse - dessen Anteil so gering war, daß es im ^1H -NMR-Spektrum des Produktgemisches nicht zu erkennen war, und dessen Isolierung fehl schlug.

Als Alternative bleibt der Eliminierungs-Additions-Weg über Dianion **132** und Chlorid **13**. Die ursprünglichen Bedenken, sterische Faktoren könnten eine Addition von **132** an das Brückenkopf-Olefin **14** verhindern, haben an Gewicht verloren, seit es GAREISS⁹³⁾ vor kurzem gelang, die Existenz des Tricyclohexan-Tetrameren **151** zu belegen, und sich dessen Bildung nach einem analogen Eliminierungs-Additions-Mechanismus vollzog: Bei der Umsetzung von Dianion **150** und Chlorid **52**, die das Trimere **10** generieren sollte, fielen neben dem gewünschten Produkt auch etwa 10% des Tetrameren **151** an.



150



151



152

Daß bei der Synthese von **10** auch das nächsthöhere Oligomere gefunden wurde kennt ein Präzedenz - aus der Sequenz für das Tricyclohexan-Dimere **7** wurden auch 3% an **10** erhalten^{3c)}. Beide Beobachtungen sind keineswegs überraschend: Der nucleophile Abfang des Brückenkopf-Olefinen **153** führt zu einer neuen Organolithium-Base, die eine zusätzliche Tricyclohexan-Einheit besitzt und im weiteren Verlauf mit der eigentlich eingesetzten Tricyclohexan-Base um **153** konkurrieren kann; Anion **152** führte also zum Tetrameren **151**. Entsprechend sollten auch die Tricycloheptan-Anionen **30** bzw. **154** (alternativ könnte auch Dianion **132** vorliegen) als die Primärprodukte in den Synthesen des Dimeren **8** bzw. des Trimeren **11** potentielle Abfänger für das Brückenkopf-Olefin **14** darstellen. Eine sorgfältige Analyse der Rückstände aus der Isolierung von **8** bzw. **11** erbrachte jedoch keine Hinweise auf **11** bzw. **25**. Ein Grund für das unterschiedliche Verhalten der Tricyclohexan- und Tricycloheptan-Verbindungen ist nicht leicht zu sehen. Dessen ungeachtet wären bei einer gezielten Umsetzung von Dianion **132** mit Chlorid **13** andere Voraussetzungen, vor allem eine wesentlich höhere Konzentration an Nucleophil, gegeben, die **25** zugänglich machen sollten - so wie auch die gezielte Reaktion von **28** mit **12** erfolgreich zum Trimeren **11** geführt hatte.



153



154

Eine Frage, die sich im Zusammenhang mit dem Bicyclo(1.1.0)butan-Tetrameren-Gerüst in **25** stellte, wird durch die Isolierung des Tricyclohexan-Tetrameren **151** klar beantwortet: Eine "Domino-Homolyse" besitzt als spontaner Prozeß bei vier linear verknüpften Bicyclo(1.1.0)butan-Einheiten keine Bedeutung. Da Stabilisierungs-Wege für die resultierenden 1,8-Diradikale nicht klar zu erkennen sind, erstaunt dieses Ergebnis nicht.

5.4. Zur Cyclisierung von 1,1':7',1''-Ter(tricyclo(4.1.0.0^{2,7})heptan) (**11**)

5.4.1. Einführung



23a



24

Die Cyclisierung des Tricycloheptan-Trimeren **11** konnte bislang nicht reali-

siert werden (experimentelle Details siehe später), hat aber nichts an ihrem Reiz verloren:

Das primär zu erwartende Produkt **23** wäre das erste und mit $n = 4$ zugleich kleinstmögliche Ter(n.1.1)propellan. Wie in Kap. 4.4. am Beispiel des Disilapropellans **114** gezeigt werden konnte, sind Bis(4.1.1)propellane mit direkt verknüpften Propellan-Einheiten isolierbar. Die beachtliche Stabilität von **114** dürfte allerdings nicht unwesentlich auf der Silicium-Substitution beruhen. Die Einführung einer weiteren Propellan-Einheit in **23** würde die Ringspannung deutlich anwachsen lassen; welchen Effekt dies auf die Existenz von **23** hat, ist nicht abzuschätzen. erinnert man sich aber an die "Domino-Homolyse" brückenkopf-gekoppelter Bicyclo(1.1.0)butan-Systeme (Kap. 5.1.), die für cyclische Systeme **125** einer Valenzisomerisierung zu Brückenkopf-Olefinen des Typs **126** entspricht, sind Synthese-Versuche für **23** mit einer weiteren Fragestellung verbunden: Würde es sich als stabil erweisen, oder ist - begleitet von einem Nachlassen der Ringspannung - spontan mit der diradikalischen Ringöffnung der Bicyclobutan-Zentralbindungen unter Ausbildung von drei π -Bindungen in **24** zu rechnen? Gemäß den thermodynamischen Betrachtungen in Kap. 5.1. stellt **23** von der Energiebilanz her einen Grenzfall dar. Bedingt durch den olefin-artigen Charakter der Bicyclobutan-Zentralbindungen könnten die cyclisch "in plane" angeordneten p-Orbitale von **23**, wie aus **23a** ersichtlich, die Energetik einer Valenzisomerisierung **23** $\rightarrow$ **24** zusätzlich begünstigen.

5.4.2. **24** - Ein neues Modell für Trishomoaromatizität?

Die Valenzbeziehung von **23** und **24** gewinnt darüberhinaus an Bedeutung, bedenkt man die strukturelle Verwandtschaft von **24** mit cis-,cis-,cis-1,4,7-Cyclononatrien (**155**)⁹⁴.

155 ist eng verknüpft mit WINSTEIN's Konzept der Homoaromatizität⁹⁵ für geladene und ungeladene Verbindungen mit $(4n+2)$ cyclisch angeordneten π -Elektronen, deren Konjugation durch ein oder mehrere sp^3 -hybridisierte Zentren unterbrochen ist.

Eine große Zahl von Übersichtsartikeln⁹⁶⁻¹⁰¹ beschäftigt sich mit der Stabilisierung kationischer und anionischer Spezies durch homoaromatischen Charakter, der vor allem auf der Basis von 1H -NMR-Daten deutlich sichtbar wird.

Als Triebkraft für eine beachtliche $pp-\pi$ - oder $pp-\sigma$ - Wechselwirkung¹⁰²⁾ zwischen den homokonjugierten sp^2 -Zentren kann die dadurch erzielte Ladungs-Delokalisation angesehen werden.



155



156



157

Die ungeladenen Verbindungen **155** sowie Triquinacen (**156**)¹⁰³⁾ und C_{16} -Hexaquinacen (**157**)¹⁰⁴⁾ fanden mit jeweils 6π -Elektronen großes Interesse, da sie die geometrischen Voraussetzungen für effektive $pp-\pi$ - oder $pp-\sigma$ - through space-Wechselwirkungen¹⁰²⁾ erfüllen könnten und somit potentielle neutrale Trishomoaromaten darstellten.

Allerdings gelang es für keines der Systeme **155-157**, eine Stabilisierung durch homokonjugative Beziehungen zwischen den verbrückten Olefin-Einheiten anhand einfacher experimenteller oder analytischer Kriterien nachzuweisen:

Wenngleich Hydrierwärmen meist ein gutes Maß darstellen, zwischen typischen Aromaten und nicht stabilisierten Cyclopolyolefinen zu unterscheiden, führte dies im Falle von **155** zu keiner definitiven Aussage¹⁰⁵⁾. Berücksichtigt man, daß die Delokalisationsenergie für **155** mit Hilfe einfacher LCAO-MO-Rechnungen zu ca. 8% des Wertes für Benzol vorhergesagt wurde¹⁰⁶⁾ (was einer Energie von $\approx 2,4$ kcal/mol entspricht (die Resonanzenergie von Benzol mit 30 kcal/mol angesetzt¹⁰⁷⁾)), wird deutlich, daß ein derart kleiner Effekt ohne weiteres durch sterische Faktoren verdeckt oder gar überkompensiert wird.

Nicht anders stellte sich die Situation für die 1H -NMR-Parameter dar^{103,104a,108)}: Die chemischen Verschiebungen der relevanten Strukturelemente entsprachen jeweils denen für olefinische bzw. Protonen an sp^3 -Zentren. - Ringstromeffekte, die typisch sind für Delokalisation von π -Elektronendichte im Sinne von Aromatizität, waren nicht zu beobachten. Auch dies verwundert nicht, als z.B. für **155** der Ringstromeffekt zu 8% von Ben-

zol berechnet wurde⁹⁶⁾ - zu gering, um experimentell feststellbar zu sein.

Die sicher bedeutendsten Argumente, die förmlich gegen Homoaromatizität sprachen, waren aus den Röntgenstrukturdaten (vgl. Tabelle 9) ersichtlich: Weder zeigen die Doppelbindungen (C-1-C-2) eine Aufweitung, wie sie in Aromaten zu finden ist (im "Idealfall" Benzol 1.39 Å¹⁰⁹⁾ vs. im Mittel 1.36 Å für isolierte π -Bindungen), noch kann für die nicht direkt benachbarten sp^2 -Zentren (C-2-C-x) bei Abständen von mindestens 2.46 Å von bindenden Wechselwirkungen der π -Orbitale ausgegangen werden.

Tabelle 9: Interatomare Abstände (Röntgenstrukturanalyse) in **155-157**

	C-1-C-2 ^{d)} (Å)	C-2-C-x ^{e)} (Å)
155 ^{a)}	1.34	2.46
156 ^{b)}	1.32	2.53
157 ^{c)}	1.32	2.85

a) Lit..78), b) Lit. 83), c) Lit.84),

d) Doppelbindungen, e) Abstand zwischen nicht direkt miteinander verbundenen sp^2 -Zentren

Als geeignete Methode, derart kleine Effekte sichtbar zu machen, erwies sich die Photoelektronen-Spektroskopie (PES): Tabelle 10 zeigt für **155** und **156** eine Aufspaltung der π -Niveaus, während sich $e(\pi)$ und $a_1(\pi)$ in **157** nicht mehr unterscheiden lassen. Die Größe dieses Energiesplits ($\Delta(a_1-e)$) nimmt in der Richtung ab, in der der Abstand zwischen den überbrückten sp^2 -Zentren anwächst (vgl. Tabelle 9). Eine nähere Analyse der Orbital-Lagen in **156** mittels CNDO/2-Verfahren zeigte, daß die geringere Energiedifferenz zwischen den π -Niveaus (im Vergleich zu **155**) auf einer Destabilisierung von $a_1(\pi)$ durch Wechselwirkungen mit $a_1(\sigma)$ beruht¹¹³⁾. Derartige π - σ -Überlappungen sind aber through bond-Effekte, die offensichtlich mit den homokonjugativen Wechselwirkungen through space konkurrieren. So lassen die beobachteten Orbitalenergien folgende Interpretation zu: Während in **155** der Energiesplit einen hohen Anteil an π - π -Wechselwirkungen

qualitatives als quantitatives Phänomen handelt⁹⁶⁾, zu bestätigen. Die Fragestellung gewinnt sophistischen Charakter, als nach HOUK und PAQUETTE¹¹⁵⁾ Homoaromatizität wegen p-p-Repulsion destabilisierend wirken sollte. Allerdings gilt es diese Aussage näher zu analysieren: Rechnungen zeigen, daß die symmetrische Trimerisierung von Acetylen über einen hohen Aktivierungsberg verläuft; der Übergangszustand ist erreicht, wenn die Kohlenstoffatome, die die neuen Bindungen ausbilden, ca. 2.2 Å voneinander entfernt sind - danach wird ein hohes Anziehungspotential aufgebaut^{115,116)}. Insofern könnten diese 2.2 Å als oberste Grenze für stabilisierende π - π -Wechselwirkungen angesehen werden. Alle bislang potentiellen Trishomoaromaten lagen aufgrund der längeren Abstände zwischen den Olefin-Einheiten tatsächlich im Bereich von closed shell-Repulsion.

In geeigneteren Modellsystemen müßte also das σ -Gerüst eine bessere Annäherung der π -Fragmente erlauben. Die Strukturparameter der bislang diskutierten Systeme machten deutlich, daß mindestens zwei sterische Faktoren den Abstand der π -Fragmente beeinflussen:

- In C₁₆-Hexaquinacen **157** zeigt die Röntgenstrukturanalyse, daß die Cyclopenten-Ringe leicht nach außen abgewinkelt sind, woraus eine Aufweitung des nicht-bindenden Abstands zwischen den Doppelbindungen resultiert¹¹¹⁾. Das System weicht auf diese Weise der Van der Waals-Abstoßung der olefinischen Protonen aus. Geeignete Substitution an den π -Bindungen könnte diesen Effekt ausschalten.
- In Cyclononatrien **155** wird der Van der Waals-Repulsion der intraannularen Methylen-Protonen, die zusätzlich zu der der olefinischen Wasserstoffatome wirkt, durch eine Aufweitung des Winkels C-2-C-3-C-4 begegnet - was wiederum eine Vergrößerung des Abstands der Olefin-Einheiten zur Folge hat. Diesem Problem ließe sich durch Fixierung der Brücken in einer Konformation, in der sterische Wechselwirkungen möglichst klein sind, begegnen.

Beiden Faktoren versuchte McMURRY bei der Synthese von **159** Rechnung zu tragen¹¹⁷⁾, dessen Parameter aber letztlich nicht besser ausfielen: Zwar liegen die Doppelbindungen in **159** in einer gemeinsamen Ebene, jedoch reduziert sich der Abstand zwischen ihnen lediglich auf 2.60 Å (vgl. 2.85 Å in **157**). Auch zeigte der Energiesplit zwischen den π -Banden mit 0.30 eV (PES) nur geringe Wechselwirkungen zwischen den π -Einheiten an.

Das hier ins Auge gefaßte System **27** besitzt, wie aus einem Molekülmodell ersichtlich, eine starre Geometrie und die Doppelbindungen sollten in einer gemeinsamen Ebene liegen - die Voraussetzungen für optimalen pp- σ -Overlap könnten also gegeben sein. Da in den Brücken keine konformativen Freiheiten bestehen, könnte es ein günstigeres Modellsystem darstellen als das höhere Homologe **159**. Darüberhinaus stehen aus Kraftfeldrechnungen (MMP2) von SCHLEYER¹¹⁸⁾ Daten für die Abstände zwischen den π -Fragmenten potentieller Trishomoaromaten zur Verfügung, die zeigen, daß der Abstand für Methano-Verbrückung (2.46 Å in **155**) deutlich günstiger liegt als für Ethano-Verbrückung (2.91 Å in **160**^{119,120)}).

5.4.3. Quantenchemische Betrachtungen

Sowohl die Frage nach der Valenzisomerisierung **23** $\rightarrow$ **24** als auch die nach Trishomoaromatizität in **24** ließen es sinnvoll erscheinen, eine Beantwortung auch auf theoretischer Basis zu suchen - zumal es bislang an einer erfolgreichen Synthese der Modellverbindung **23**, respektive **24** mangelte.

Um die Zahl der Zentren auf das minimalste Maß zu reduzieren, wurden die 2,6-endo-,endo-Trimethylenbrücken nicht berücksichtigt. (Auf die daraus resultierenden geometrischen Änderungen und deren Konsequenzen wird später eingegangen.) Trotzdem blieb die Wahl des Rechenverfahrens für ein immerhin noch C₁₂-Gerüst stark eingeschränkt und fiel auf die MNDO-Methode von DEWAR¹²¹⁾.

Die Rechnungen wurden mit einem MNDOC-Programm von THIEL^{122,123)} durchgeführt. Abb. 12 zeigt eine Übersicht aller gerechneten Strukturen.

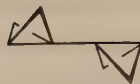
5.4.3.1. 1,1'-Bisbicyclo(1.1.0)butan (**27**) und hydrierte Vertreter

Die Daten für **27** sowie **161-163** waren vor allem als Vergleichsmaterial für die cyclischen Systeme **165** und **166** wichtig, lieferten darüberhinaus aber interessante Aspekte.

In Tabelle 11 sind die Bildungsenthalpien (ΔH_f), Hydrierwärmen (ΔH_H) und signifikante interatomare Abstände (voll optimiert) für **27** und **161-163** zusammengestellt. Die Hydrierwärmen (ΔH_H) sind als die Differenz der Standardbildungsenthalpien (ΔH_f) von hydrierter und zugehöriger ungesättigter Verbindung definiert.



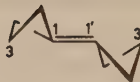
26



27



161



162



163



164



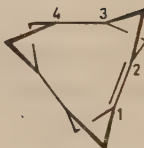
165



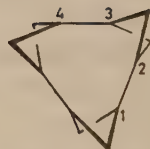
166



167



168



169



170

Abb. 12: Übersicht aller MNDO-gerechneten Strukturen

Tabelle 11: Ausgewählte Daten (MNDO) für **27** und **161-163**

	ΔH_f (kcal/mol)	ΔH_H	C-1-C-1'	C-1-C-3 (Å)	C-1'-C-3'
27	126.2	-69.1	1.44	1.55	1.55
161	57.1	-69.6	1.48	1.54	2.21
163	-12.5	19.5	1.53	2.21	2.21
162	7.0		1.33	2.16	2.16

1. Der Unterschied im Energiegewinn zwischen 1,4- und 1,2-Addition von Wasserstoff an Bisbicyclobutan **27** (**27** $\rightarrow$ **162**, -119.2 kcal/mol bzw. **27** $\rightarrow$ **161**, -69.1 kcal/mol) ist beachtlich. Er bestätigt einerseits die experimentell ausschließlich beobachtete 1,4-Addition von Wasserstoff, Elektrophilen und Radikalen an Bi(tricycloheptan) **8**^{3b,c)}, ebenso wie die Aufnahme entsprechender Reagenzien durch das Tricycloheptan-Trimere **11** ausschließlich im Sinne von 1,6-Addition erfolgte (Kap. 5.2.), und unterstützt auch das weiter oben erstellte Konzept der "Domino-Homolyse" in oligomeren Bicyclo(1.1.0)butanen.

2. Die erste 1,2-Addition von Wasserstoff an die Bicyclo(1.1.0)butan-Einheiten in **27** (**27** $\rightarrow$ **161**) liefert 0.5 kcal/mol Hydrierwärme weniger als die zweite (**161** $\rightarrow$ **163**). Im herkömmlichen Sinn darf diese Energiedifferenz als die Resonanzenergie des Systems **27** angesehen werden - in Anlehnung daran, daß die Bicyclobutan-Zentralbindungen nahezu ausschließlich aus p-Orbitalen gebildet werden. Die Größenordnung dieser Resonanzenergie hält einem Vergleich mit thermochemischen Daten durchaus stand: z.B. wurden für 1,3-Butadien in der s-trans-Konformation 0.7 kcal/mol gefunden^{78a)}. Da in Butadien reine pp- π -Wechselwirkungen vorliegen, muß der Wert für **27** geringer sein.

Allerdings macht der sehr kleine Betrag der Resonanzenergie in **27** auch deut-

lich, daß sie die konformativen Einstellungen der beiden Bicyclo(1.1.0)butan-Einheiten zueinander nicht einzuschränken vermag. Hierfür steht z.B. die Rotationsbarriere in Ethan, die 3 kcal/mol beträgt¹²⁴⁾ und bei Raumtemperatur keine Bedeutung besitzt.

3. Erstaunlich gering fiel die errechnete Hydrierwärme für die Absättigung von **162** nach **163** aus. Der Betrag von nur -19.3 kcal/mol müßte mit einer besonderen Stabilisierung des Olefins **162** bzw. einer beachtlichen Destabilisierung von Bi(cyclobutyl) (**163**) gedeutet werden, da die Hydrierung nicht besonders stabilisierter oder gespannter Olefine durchschnittlich 30 kcal/mol liefert^{78a)}. Beide Interpretationsweisen erscheinen wenig plausibel. Selbst die Hydrierung von exo-Methylenbicyclobutan (**170**), die eine geeignete Vergleichszahl bieten sollte, liegt mit -30.6 kcal/mol^{78b)} im Durchschnitt. Die Ursache der hier gefundenen Abweichungen bleibt unklar.

4. Aus den interatomaren Abständen C-1-C-3 in **162** und **163** läßt sich der Hybridisierungs-Effekt auf den 1,3-Abstand in den Vierringen ersehen: Das sp²-Zentrum in **162** bewirkt eine Kontraktion auf 2.16 Å gegenüber 2.21 Å in **163**.

5. Betrachtet man die Bindungslängen in Bisbicyclobutan **27**, fällt der kurze Abstand C-1-C-1' (1.44 Å) gegenüber den Bicyclobutan-Zentralbindungen C-1-C-3/C-1'-C-3' (1.55 Å) und den Seitenbindungen C-1-C-2/C-1'-C-2', C-1-C-4/C-1'-C-4' bzw. C-2-C-3/C-2'-C-3', C-3-C-4/C-3'-C-4' (deren Werte hier zu 1.54 bzw. 1.52 Å nachgetragen seien) ins Auge. Diese Verkürzung um im Mittel 0.09 Å dürfte kaum alleine aus dem Konjugationseffekt über die beiden Bicyclobutan-Einheiten resultieren.

Hybridisierungs-Betrachtungen für exocyclische C-C-Bindungen, die an stark aufgeweiteten Bindungswinkeln beteiligt sind (wie für C-1-C-1' in **27** der Fall), lassen für sie kürzere Bindungslängen als für die von ihnen ausgehenden endocyclischen Bindungen mit gestauchten Winkeln erwarten.

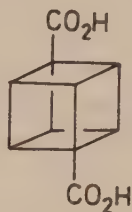
Entsprechende Voraussagen für 3-Phenylbicyclo(1.1.1)pentan-1-carbonsäure (**171**) und 1,4-Cubandicarbonsäure (**172**) konnten durch Röntgenstrukturanalyse^{125,126)} bestätigt werden, die in beiden Fällen eine Verkürzung der C(sp³)-C(sp²)-Bindungen um ca. 0.04 Å aufzeigte.

Noch stärkere Effekte waren für die Bicyclo(1.1.1)pentan-Dimeren **173** zu vermuten, in denen die zentralen Bindungen C-3-C-3' an sechs stark aufge-

weiteten Bindungswinkeln beteiligt sind. Tatsächlich machte die Röntgenstrukturanalyse in beiden Systemen eine Kontraktion von ca. $0.07 \text{ \AA}$ sichtbar¹²⁷⁾.



171



172



$X = \text{SMe}, \text{SO}_2\text{Me}$

173

Die MNDO-Geometrie-Parameter von **27** weisen Verbindungen mit Bis(bicyclobutan)-Struktur also als geeignet aus, dieses Phänomen weiter bestätigen zu können. Bedenkt man, daß in Bicyclobutan-Systemen eine stärkere Winkel-Kompression vorliegt als in Bicyclopentan-Derivaten, sollte die Röntgenstrukturanalyse geeigneter kristalliner Verbindungen - etwa Bi(tricycloheptan)-dicarbonester **32d** - Bindungs-Verkürzung in noch größerem Ausmaß als in **173** aufdecken.

5.4.3.2. Cyclisierung von 1,1':3',1''-Ter(bicyclo(1.1.0)butan) (164)

Die erste Berechnung der Bildungsenthalpie für das cyclische Bicyclo(1.1.0)-butan-Trimere **165** lieferte einen ΔH_f -Wert von +205.6 kcal/mol. Allerdings zeigte eine Analyse der Bindungsabstände, daß die Energie-Minimierung nicht zu **165**, sondern zum valenzisomeren Tris-Brückenkopfolefin **166** geführt hatte. Erst durch ein "Festhalten" des Abstands C-1-C-3 etc. (Bicyclobutan-Zentralbindungen) konnte die Bildungswärme von **165** zu $\Delta H_f = +233.6$ kcal/mol ermittelt werden.

Demnach stellt das Ter(4.1.1)propellan **165** kein energetisches Minimum dar.

Die Isomerisierungswärme für die "Domino-Homolyse" von **165** zu **166** ergibt sich als Differenz der Bildungsenthalpien beider Systeme zu $\Delta\Delta H_f = -28.0$ kcal/mol. Da die betrachtete Valenzisomerisierung keinen bedeutenden Entropie-Beitrag liefern sollte, steht diese Energiedifferenz in etwa für die Gesamt-Energetik der Isomerisierung von **165** zu **166**. Die Cyclisierung von **165** sollte also zum ringgeöffneten Produkt **166** führen, sofern **165** und **166** nicht durch eine hohe Aktivierungsbarriere getrennt sind.

5.4.3.3. Gibt es Evidenzen für Trishomoaromatizität in **166**?

In Tabelle 12 finden sich alle in der Folge diskutierten Parameter für **166** und seine hydrierten Vertreter **167-169** zusammengestellt; die Geometrien sind voll optimiert.

5.4.3.3.1. Hydrierwärmen

Die ΔH_H -Werte wurden wieder aus den Bildungsenthalpien ΔH_f der korrespondierenden reduzierten und oxidierten Spezies berechnet.

Der Gang der Hydrierwärmen für **166** beinhaltet mit -61 kcal/mol (**166** ---> **167**), -59 kcal/mol (**167** ---> **168**) und -52 kcal/mol (**168** ---> **169**) keinen Hinweis auf eine Stabilisierung von **166** durch homoaromatischen Charakter. Dies erstaunt nicht, als gerade im ersten Hydrierungsschritt die höchste olefinische Zusatzspannung freigesetzt werden sollte, deren Betrag eine vorhandene homoaromatische Stabilisierung - ein erwartungsgemäß nur kleiner Effekt - leicht überkompensieren könnte.

Dementsprechend lieferte der Versuch, eine empirische Resonanzenergie RE

Tabelle 12: Ausgewählte Daten (MNDO) für **165** und **166** und **167-169**

	ΔH_f (kcal/mol)	ΔH_f $\Delta \Delta H_f$ (kcal/mol)	E(LUMO) E(HOMO) (eV)	$\Delta E(HO/LU)$ (eV)	C-1-C-2 C-2-C-3 C-4-C-5 (Å)
165 	233.6	-28.0	1.05 -9.26	10.31	1.46 1.55 1.55
166 	205.6		-0.15 -9.31	9.16	1.36 1.96 1.96
167 	144.9	-60.7	-0.08 -9.02	8.94	1.35 1.94 2.12
168 	85.7		+0.65 -9.38	10.13	1.34 2.08 2.25
169 	34.0	-59.2	+3.11 -11.09	14.20	1.55 2.22 2.22

durch den Vergleich der Hydrierwärmen von **166** und **168** gemäß

$$RE = 3 \times H_H(168) - H_H(166)$$

zu ermitteln, mit +16 kcal/mol ein Ergebnis, das im herkömmlichen Sinn als beachtliche antiaromatische Destabilisierung von **166** zu deuten wäre.

Unter dem Aspekt der Spannungsenergien fällt jedoch auf, daß die Hydrierwärmen für **167** 7 kcal/mol Zusatzspannung gegenüber **168**, für **166** aber nur 2 kcal/mol, verglichen mit **167**, aufzeigen. Da nicht einzu-sehen ist, daß die Zusatzspannung bei Einführung einer dritten Doppelbindung in **167** zurückgehen sollte, könnte ihr ein besonderer, stabilisierender Effekt in **166** entgegenwirken, dessen Ursache effektive $pp\sigma$ - Wechselwirkungen sein könnten. Ob allerdings derart kleine Energiebeträge in Anbetracht verfahrensbedingter Fehler (vgl. später) eine zuverlässige Diskussionsgrundlage darstellen, scheint fraglich.

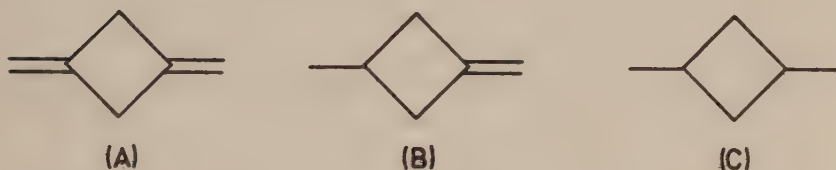
5.4.3.3.2. Energiedifferenz zwischen höchstem besetzten (HOMO) und tiefstem unbesetzten (LUMO) Molekülorbital

Die Energielücke zwischen HOMO und LUMO wird beim Übergang von **169** (gesättigtes System) zu **167** (zwei Doppelbindungen) sukzessive kleiner. Gerade die Verringerung der Energielücke beim Vergleich von **168** und **167** impliziert ein Verhalten, wie es bei Olefinen mit zunehmender Konjugation zu finden ist - spricht also für homokonjugative Wechselwirkungen zwischen den methylen-verbrückten π -Bindungen. Auf den ersten Blick erstaunlich mutet dann der Sprung von **167** nach **166** an: Trotz der nun drei Olefin-Einheiten wächst ΔE (HO/LU) wieder.

Korrelationen zwischen dem HOMO/LUMO-Abstand und aromatischem Charakter¹²⁸⁻¹³⁰⁾ zeigen, daß Antiaromaten sehr kleine Energiedifferenzen zwischen HOMO und LUMO besitzen, während Polyolefine eine Mittelstellung einnehmen, und die Energielücke bei typischen Aromaten groß ist. Ob die gegenüber **167** größere Energielücke in **166** als Indiz für homoaromatischen Charakter in **166** gewertet werden darf, läßt sich, da geeignetes Vergleichsmaterial nicht zur Verfügung steht, nicht entscheiden.

5.4.3.3. Bindungslängen und interatomare Abstände

Für die Doppelbindungen C-1-C-2 (etc.) ergibt sich beim Übergang von **168** zu **166** eine sukzessive Aufweitung um jeweils 0.01 Å. Dies könnte auf schwache homokonjugative Wechselwirkungen zwischen den π -Fragmenten in Strukturelement (A) hinweisen. Voraussetzung dafür ist aber, daß die Einführung von Doppelbindungen in das Kohlenstoff-Gerüst **169** keine signifikanten geometrischen Änderungen des σ -Gerüsts nach sich zieht.



Betrachtet man aber die 1,3-transannularen Abstände zwischen C-2 und C-3 (etc.) fallen für ein gemeinsames Strukturelement in zwei Systemen unterschiedlicher Anzahl von Doppelbindungen jeweils zwei differierende Werte auf (z.B. für (C) 2.22 Å in **169** und 2.25 Å in **168**). Da gerade das hier genannte Beispiel von Konjugations-Effekten nicht berührt wird, läßt es stark auf eine Verformung des σ -Gerüsts schließen.

Darüberhinaus müßte eine Aufweitung der Doppelbindungen bei Homokonjugation mit einer entsprechenden Kontraktion des nichtbindenden Abstands C-2-C-3 einhergehen. Nimmt man für die einzelnen Strukturelemente jeweils die Mittelwerte, bringt der Vergleich von 2.24 Å in (C), 2.10 Å in (B) und 1.95 Å in (A) nicht mehr als eine lineare Verkürzung durch den Hybridisierungs-Effekt hervor. Für homokonjugative Effekte bleibt praktisch kein Spielraum.

5.4.3.4. Vergleich mit anderen Modellverbindungen

Die Betrachtungen in den letzten Kap. konnten keine eindeutigen Argumente für Trishomoaromatizität in **166** erbringen: Während die Analyse von Hydrierwärmen und HOMO/LUMO-Abständen die Fragestellung offenlassen, fehlen aus den Bindungslängen jegliche Evidenzen. Unklar bleibt, ob Effekte vorhan-

den sind, aber durch gegenläufige verdeckt werden, bzw. z.B. ihre geometrischen Konsequenzen so gering sind, daß sie verborgen blieben.

Für die in Kap. 5.4.2. vorgestellten bekannten Modellverbindungen hatte sich eine direkte Korrelation zwischen dem aus den PE-Spektren ersichtlichen Grad an pp- π - oder pp- σ -Überlappung und der Entfernung der wechselwirkenden Zentren ergeben. Wenn demnach der nichtbindende Abstand zwischen den Olefin-Einheiten ein geeignetes Kriterium darstellen sollte, das Ausmaß an Homokonjugation in einem System vorherzusagen, wäre das hypothetische **166** mit 1.96 Å allen bislang synthetisierten potentiellen Trishomoaromaten (**155-157**, **159**, **160**) überlegen. Vor allem fällt die interatomare Distanz deutlich unter die bei 2.2 Å anzusetzende Grenze für stabilisierende homokonjugative Bindungsbeziehung¹¹⁵⁾ (vgl. Kap. 5.4.2.).

Im Hinblick auf die Mängel des MNDO-Verfahrens (s.u.) wäre dieses geometrische Argument allerdings nur unsicher, hätte es nicht durch McEWEN und SCHLEYER¹¹⁸⁾, deren Publikation kurz nach unseren Rechnungen erschien, Bestätigung erfahren: In der Regel wird die Molekülgeometrie gespannter Verbindungen durch Kraftfeldrechnungen (MM2, MMP2^{131,132)}) genauer wiedergegeben als durch semiempirische MO-Verfahren. Die Autoren fanden für **166** aus MMP2-Kalkulationen eine Doppelbindungslänge von 1.36 Å (also identisch mit dem MNDO-Ergebnis); der nichtbindende Abstand von 2.07 Å hingegen fällt länger aus, als für MNDO (1.96 Å), bleibt aber immer noch unter den "magischen" 2.2 Å.

Wertvolle zusätzliche Informationen aus den MMP2-Rechnungen von McEWEN und SCHLEYER, die aus unseren MNDO-Rechnungen nicht zugänglich waren, bringen eine theoretische Antwort auf die Frage nach Trishomoaromatizität in **166** näher. Das besondere Verfahren der Autoren, das es erlaubt, Homokonjugation "ein- und auszuschalten", macht die Effekte von pp- π - oder pp- σ -Wechselwirkungen auf die Bildungsenthalpie und die Spannungsenergie des Gerüsts sichtbar. Wie Tabelle 13 erkennen läßt, wächst bei keinem anderen System die Spannung durch through space Wechselwirkungen zwischen den drei π -Bindungen so stark an, wie in **166**. Dies erstaunt nicht, würden doch als extremes Ergebnis der pp- σ -Überlappung drei Bicyclo(1.1.0)butan-Einheiten in **165** resultieren.

Tabelle 13: Bildungsenthalpien (ΔH_f) und Spannungsenergien (SE) aus MMP2 für 155-157, 159, 160 und 166 - mit und ohne Homokonjugation 118) (in kcal/mol)

		ΔH_f	$\Delta \Delta H_f$	SE	ΔSE
155		44.5 ^{a)} 44.7 ^{b)}	+0.2	9.8 ^{a)} 11.5 ^{b)}	+1.7
156		61.5 60.2	-1.3	19.3 19.3	0.0
157		75.1 74.7	-0.4	47.7 47.7	0.0
159		45.4 47.4	+2.0	54.2 56.9	+2.7
160		36.2 35.9	-0.3	18.8 18.8	0.0
166		131.9 130.2	-1.7	106.1 109.8	+3.7

a) für den jeweils oberen Wert sind pp-Wechselwirkungen nicht berücksichtigt; b) für den jeweils unteren Wert wurde Homokonjugation "eingeschaltet"

Der Vergleich der Beträge ΔSE und $\Delta \Delta H_f$ zeigt, daß aus homokonjugativen Wechselwirkungen in 166 keine Netto-Stabilisierung resultiert. Dementsprechend dürfte sich das Phänomen neutraler Trishomoaromatizität auch in 166 - ungeachtet optimaler geometrischer Voraussetzungen - nicht nachweisen lassen.

5.4.3.5. Fehlerbetrachtung

Die Wahl des MNDO-Verfahrens für die hier diskutierten Problemstellungen bietet einen generellen Angriffspunkt zur Kritik:

Es ist bekannt, daß die Energien und Geometrien für Verbindungen mit viergliedrigen Ringen durch MNDO nur schlecht wiedergegeben werden. Tabelle 14 zeigt typische Abweichungen für die Energien solcher Systeme:

Tabelle 14: Ausgewählte MNDO-Resultate (ΔH_f -Werte) und deren Abweichungen von experimentellen Daten (in kcal/mol)

		ΔH_f		Fehler
		MNDO	exp.	
		-11.9 ^{a)}	6.8 ^{b)}	-18.7
170		10.8	29.1 ^{c)}	-18.2
26		64.1	51.9 ^{d)}	+12.2

a) Lit. 133), b) Lit. 78a), c) Lit. 134), d) Lit. 77)

Wie aus Tabelle 14 ersichtlich, erscheinen Vierringe zu stabil, Bicyclo(1.1.0)-butan (**26**) andererseits zu instabil. Die Abweichungen lassen sich als Fehlerinkremente z.B. auf die Bildungsenthalpien von Ter(4.1.1)propellan **165** und Tris-Brückenkopfolefin **166** anwenden. Wegen der nicht unerheblichen Beträge, aber v.a. wegen des entgegengesetzten Vorzeichens, muß die ursprüngliche Aussage, daß eine spontane Valenzisomerisierung von **165** zu **166** zu erwarten ist (vgl. Kap. 5.4.3.2.), überprüft werden:

Mit den Fehlern aus Tabelle 14 erniedrigt sich die Bildungsenthalpie von **165** um etwa (3 x 12.2) kcal/mol, während sich die von **166** um etwa (3 x 18.2)

kcal/mol erhöht; die resultierenden ΔH_f -Werte betragen demnach +197.0 kcal/mol für **165** und +260.2 kcal/mol für **166**. Dies aber heißt, daß eine Valenzisomerisierung von **165** zu **166** - entgegen des ursprünglichen Ergebnisses - als spontane Reaktion keine Bedeutung besitzt.

Die Diskussion der schrittweisen Hydrierung von **166** (vgl. Kap. 5.4.3.3.1.) bleibt hingegen weitestgehend unberührt, da die beinhalteten Fehler von Cyclobutan und exo-Methylenbicyclobutan (**170**) gleichgerichtet und vom Betrag nahezu identisch sind, bei der Differenzbildung also herausgemittelt werden sollten.

Tabelle 15: Ausgewählte Bindungslängen und nichtbindende Abstände (MNDO, voll optimiert) für **162**, **163**, **168** und **169** (in Å)

		C-1-C-3	C-1-C-1'	C-1-C-2/ C-1-C-4	C-2-C-3/ C-3-C-4
163		2.21	1.53	1.56	1.55
169 ^{a)}		2.22	1.55	1.56	1.56
162		2.16	1.33	1.52	1.55
168 ^{a)}		2.25	1.34	1.52	1.58

a) Die Numerierung folgt nicht der Nomenklatur, sondern **163** bzw. **162** entsprechend

Ob auch die Geometrie-Parameter einer Korrektur bedürfen, kann nicht entschieden werden. Verfügbare Vergleichszahlen¹³³⁾ stammen nicht von Verbindungen, in denen die Vierringe in ein weiteres Ringsystem inkorporiert sind.

Derartige strukturelle Veränderungen könnten die Geometrie aber merklich beeinflussen. Tabelle 15 deutet Effekte zumindest für die ungesättigten Spezies **163** und **168** an.

5.4.4. Kraftfeld-Rechnungen

Nachdem die Fehlerbetrachtung (letztes Kap.) aufgedeckt hatte, daß mit Hilfe der ΔH_f -Werte aus MNDO keine zuverlässige Aussage über die Valenzisomerisierung von **165** zu **166** zu treffen ist, wurde eine Beantwortung auch auf der Basis des MMP2-Kraftfelds^{131,132,135)} angestrebt. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 16.

Tabelle 16: ΔH_f -Werte und Spannungsenergien für **26**, **165-167** und **170** aus MMP2 (in kcal/mol)

		ΔH_f		SE	
		MMP2	exp.	MMP2	exp.
26		51.8	51.9 ^{a)}	65.7	63.9 ^{a)} 66.5 ^{c)}
170		29.6	29.1 ^{b)}	29.8	28.8 ^{c)}
165		167.1	-	193.3	-
166		176.4	-	152.1	-
167		136.0	-	135.5	-

a) Lit. 77), b) Lit. 134), c) Lit. 136)

Der nichtbindende Abstand zwischen den Olefin-Einheiten in **166** ergab sich zu 1.99 Å.

Ein Vergleich unserer MMP2-Daten für **166** mit denen von Mc EWEN und SCHLEYER (siehe Tabelle 13) deckt für die Energien und Geometrien beachtliche Abweichungen auf. Da es sich um ein- und dasselbe Programm handelt, ist ihre Herkunft unklar - möglicherweise wurden von den Autoren spezielle Vriering-Parameter verwendet, die ihrer Publikation nicht zu entnehmen sind.

Die numerischen und experimentellen Bildungsenthalpien von Bicyclo(1.1.0)butan (**26**) und exo-Methylen cyclobutan (**170**) zeigen sehr gute Übereinstimmung. Auf dieser Basis sollten auch die ΔH_f -Werte von **165-167** realitätsnah sein und eine gute Diskussionsgrundlage darstellen. Mit derselben Argumentation wie in Kap. 5.4.3.2. steht die Differenz der Bildungsenthalpien von **165** und **166** $\Delta H_f = +9.3$ kcal/mol in etwa für die Gesamt-Energetik der Isomerisierung **165** $\rightarrow$ **166**. Die MMP2-Betrachtung kommt also qualitativ zum entgegengesetzten Ergebnis als das MNDO-Verfahren (ohne Korrektur durch Fehler-Inkrementen). Wegen der höheren Zuverlässigkeit der Kraftfeld-Rechnungen sollte eine Cyclisierung von Ter(bicyclo(1.1.0)butan) (**164**) ausschließlich Ter(4.1.1)propellan **165** generieren.

5.4.5. Zur Frage der Isolierbarkeit von **165** und **166**

5.4.5.1. Ter(4.1.1)propellan **165**

Ein entscheidender Faktor, der den Ablauf von Cyclisierungs-Reaktionen beeinflusst bzw. die Stabilität des Cyclisierungsprodukts limitiert, ist die Differenz in den Spannungsenergien zwischen dem ring-geöffneten und dem cyclischen System. Dementsprechend seien hier die Spannungsenergien für **164** und **165** (mit Hilfe der MMP2-Daten aus Tabelle 16) relativ zueinander diskutiert:

Zwar fehlt für das offenkettige **164** der numerische Wert, er kann aber aus den Einzelbeträgen für die Bicyclo(1.1.0)butan-Einheiten zusammengesetzt werden. Der Fehler für eine derartige Abschätzung ist sicher gering, da die Spannungsinckremente der isolierten und linear verknüpften Einheiten kaum differieren sollten. Die Spannungsenergie SE in **164** betrüge also 3×65.7 kcal/mol = 197.1 kcal/mol. Ihr steht ein SE-Wert von 193.3 kcal/mol im cyclischen Trimeren **165** gegenüber. ΔSE ergibt sich für die Cyclisierung zu -3.8 kcal/mol.

Betrachtet man nur den Betrag, steht diese sehr kleine Differenz dafür, daß die Cyclisierung von **164** praktisch keine Zusatzspannung aufbaut. Unter diesem Aspekt erscheint **165** als isolierbar.

Überraschend ist auf den ersten Blick das negative Vorzeichen von ΔSE . Auf den Fehler bei der Berechnung der Spannungsenergie von **164** aus Inkrementen kann es kaum zurückgeführt werden, da nicht einzusehen ist, daß die lineare Verknüpfung der Bicyclo(1.1.0)butan-Elemente die Gesamtspannung herabsetzen soll. Über eine Analyse der geometrischen Veränderungen bei der Cyclisierung von **164** hingegen wird dieser Effekt eher aufgedeckt. Die Cyclisierung bedingt ein Zusammendrücken der exocyclischen Bindungswinkel C-1-C-3-C-1' (etc.). Ab initio-Rechnungen von HOUK und Mitarbeitern¹³⁷⁾ haben die Auswirkungen derartiger Veränderungen der Geometrie des Bicyclo(1.1.0)butan-Gerüsts verständlich gemacht: Wie aus **26a-26c** ersichtlich, bewirkt eine Bewegung der Brückenkopf-Substituenten aufeinander zu (aus der Gleichgewichtsposition **26b** nach **26c**) eine Aufweitung des Interplanarwinkels θ und eine Umhybridisierung an den Brückenköpfen. Eine Konsequenz des aufgeweiteten Diederwinkels θ ist aber geringere Spannung im Bicyclo(1.1.0)butan-System. Dies könnte erklären, warum sich die Spannungsenergie des cyclischen **165** gegenüber **164** als geringer herausgestellt hat.



26a



26b



26c

Aus **26c**, das die Bindungsverhältnisse, aber auch die Elektronendichte-Verteilung für das HOMO im cyclischen **165** wiedergibt, erkennt man, daß die Elektronendichte bei der Cyclisierung von **164** aus den zentralen Bindungen nach außen, auf die Bicyclobutan-Unterseiten verschoben wird. Ungeachtet seiner Isolierbarkeit muß daher für **165** mit erhöhter Reaktivität gegenüber elektrophilem Angriff gerechnet werden.

5.4.5.2. Tris-Brückenkopfolefin 166

Wenngleich im Zuge der Cyclisierung von **164** nicht mit der Entstehung von **166** zu rechnen ist, könnte sich die "Domino-Homolyse" in **165** z.B. thermisch aktiviert lassen und zu **166** führen. **166** bleibt ein interessantes System, auch wenn es die theoretischen Betrachtungen in den letzten Kap. nicht als den potentiellen Trishomoaromaten herausstellen konnten. Eine Untersuchung seiner realen Eigenschaften setzt seine Isolierbarkeit voraus.

Als brauchbares Kriterium für die Vorhersage der kinetischen Stabilität von Brückenkopf-Olefinen wurde von MAIER und SCHLEYER^{138,139)} die "olefinische Spannung" (OS) eingeführt. Die OS ist definiert als die Differenz zwischen den Spannungsenergien des betrachteten Brückenkopfolefins und der des σ -Gerüsts des zugehörigen Kohlenwasserstoffs (beide jeweils in der energieärmsten Konformation). Ein OS-Wert von 17 kcal/mol gilt als empirische Grenze für die Isolierbarkeit eines Olefins.

Mit den Spannungsenergien aus Tabelle 16 (man beachte, daß die Spannungsenergien für **26** und **170** ziemlich gut mit den experimentellen Werten korrelieren) resultiert für die dritte Doppelbindung in **166** ein OS-Wert von 16.7 kcal/mol. Da dieser Wert schon sehr nahe bei der Grenze von 17 kcal/mol liegt, erlaubt er keine klare Entscheidung, solange die Fehlergrößen nicht abzuschätzen sind. Die Abweichung für **170** allein bietet hier keine Hilfestellung. Hinzu kommt, daß sich gerade für pyramidalisierte Brückenkopf-Olefine, zu denen **166** zählt, keine zuverlässigen Aussagen treffen ließen¹³⁹⁾.

Eine andere Möglichkeit, die Stabilität und Isolierbarkeit von **166** abzuschätzen, betrachtet die Hydrierwärmen von **166** aus dem MNDO-Verfahren: Betrug diese -61 kcal/mol für die Absättigung nach **167**, liegt ihr der Beitrag für die Hydrierung eines praktisch spannungsfreien Olefins und der Beitrag für die olefinische Destabilisierung des Systems zugrunde. Mit einer Hydrierwärme von -26 kcal/mol für ein hypothetisches, spannungsfreies Olefin¹³⁹⁾ beträgt demnach die olefinische Zusatzspannung in **166** 35 kcal/mol, von der rund 12 kcal/mol auf jede der drei Doppelbindungen entfallen. Vergleicht man, daß das isolierbare trans-Cycloocten gegenüber seinem cis-Isomeren um 12.2 kcal/mol destabilisiert ist¹⁴⁰⁾, sollte sich auch **166** isolieren lassen.

5.4.6. Zusammenfassung

Nach den MNDO-Rechnungen käme einer spontanen Valenzisomerisierung von **165** zu **166** Bedeutung zu, wäre nicht bekannt, daß die Energien für Vierringe und das Bicyclo(1.1.0)butan-Gerüst mittels MNDO nur fehlerhaft wiedergegeben werden. Ungeachtet der Herkunft von Tris-olefin **166** lassen die MNDO-Betrachtungen bezüglich Hydrierwärmen und HOMO/LUMO-Energien die Frage nach Trishomoaromatizität in **166** offen. Einzig die Geometrieparameter aus MNDO würden für **166** gute Voraussetzungen für Trishomoaromatizität schaffen.

Die Kraftfeldrechnungen (MMP2) hingegen müssen so interpretiert werden, daß einer Valenzisomerisierung von **165** zu **166** - als spontanem Prozeß - keine Bedeutung zukommen kann. Zwar zeigt auch hier die Analyse der Geometrie-Daten von **166**, daß die geometrischen Voraussetzungen für pp- σ -Wechselwirkungen günstig wären - die energetischen Effekte bei "cyclischer 6 π -Homokonjugation" können eine Stabilisierung von **166** durch Trishomoaromatizität aber nicht stützen, da mit der Delokalisation der π -Elektronen eine beachtliche Destabilisierung unter dem Aspekt der Spannungsenergien verbunden wäre.

Da sich die Spannungsenergie bei der Cyclisierung von **164** praktisch nicht ändert, sollte das Ter(4.1.1)propellan **165** isolierbar sein.

Zwar kann **166** gemäß den zuverlässigeren MMP2-Betrachtungen nicht aus der Cyclisierung von **164** resultieren, jedoch sollte es Wege geben, die Valenzisomerisierung von **165** zu initiieren - und eine Untersuchung seiner Eigenschaften sollte möglich sein: Sowohl eine Analyse der Spannungsenergien aus MMP2, als auch eine Analyse der Hydrierwärmen aus MNDO sprechen dafür, daß **166** isolierbar ist.

5.4.7. Konsequenzen der endo-,endo-Methylenverbrückung in **23** und **24**

Zu den theoretischen Betrachtungen in den vorangegangenen Kap. hatte nicht zuletzt Anlaß gegeben, daß mit dem Tricycloheptan-Trimeren **11** ein potentiell Edukt für das Ter(4.1.1)propellan **23** zur Verfügung stand. Wegen des Rechenaufwands mußte sich die Numerik auf die **23** und seinem Valenzisomeren **24** zugrundeliegenden Bicyclo(1.1.0)butan- bzw. exo-Methylen cyclobutan-Elemente beschränken. Es ist aber leicht einzusehen, daß 2,4-endo-,endo-Methylenverbrückung der Grundgerüste primär Änderungen der Geometrie nach sich zieht.

5.4.7.1. Von 165 zu 23

Aus Röntgenstruktur-Parametern und Daten aus Mikrowellenspektroskopie für verschiedene Bicyclobutan-Derivate konnten IRNGARTINGER und LUDWIG¹⁴¹⁾ eine lineare Korrelation zwischen dem Interplanarwinkel θ (vgl. 26) und der Länge der Bicyclobutan-Zentralbindung C-1-C-3 ersehen, nach dem sich C-1-C-3 verkürzt, wenn θ kleiner wird. Die bereits erwähnten ab initio-Rechnungen von HOUK und Mitarbeitern¹³⁷⁾ kamen zu demselben Ergebnis und brachten auch eine Analyse dieses Zusammenhangs: Eine Verkleinerung von θ (beim Übergang von 26b zu 26a, vgl. S. 109) bewirkt eine Pyramidalisierung an den Zentren C-1 und C-3 - die Einmischung von s-Anteilen in die zentrale Bindung macht ihre Verkürzung verständlich. Von Bicyclobutan 26 zu Tricycloheptan 6 verringert sich der Winkel θ von 121.7° ,¹⁴²⁾ auf 119.0° ,¹⁴³⁾. Im Vergleich zu 165 werden die Bicyclobutan-Zentralbindungen in 23 also verkürzt sein. Allerdings handelt es sich nur um einen kleinen Effekt: Nach den ab initio-Daten entspricht einer Winkel-Differenz von etwa 3° eine Kontraktion von C-1-C-3 um $0.005 \text{ \AA}$.

Da im wesentlichen die zentrale Bindung das HOMO in Bicyclo(1.1.0)butanen stellt, beeinflusst ihr Bindungscharakter seine energetische Lage: MINDO/3-Rechnungen von BISCHOF und GLEITER¹⁴³⁾ zeigen, daß bei Verkleinerung von θ eine Absenkung des HOMO erfolgt. Dies wird z.B. für Tricyclohexan 5 und Tricycloheptan 6 aus den PE-Spektren sichtbar, deren erste Ionisationspotentiale bei 9.20 eV für 5 und 8.79 eV für 6¹⁴⁴⁾ liegen. Gegenüber Elektrophilen wird 23 daher etwas weniger empfindlich sein, als 165.

Die Spannungsenergie von 23 wird größer sein als die von 165, da sich mit kleinerem θ die Spannung des Bicyclo(1.1.0)butan-Gerüsts erhöht. Bei der Cyclisierung von 11 erschwert die Trimethylen-Klammer das Aufweiten der Bicyclobutan-Einheiten, das eine Folge der Stauchung der exocyclischen Bindungswinkel wäre (vgl. Kap. 5.4.5.1.). Demnach sollte die Cyclisierung von 11 mit einem Anwachsen der Spannungsenergie verbunden sein. Zur analogen Vorhersage gelangt man, erinnert man sich an die Spannungseffekte, die den kernresonanzspektroskopischen Daten der Bis(n.1.1)propellane aus Kap. 4 zu entnehmen waren: Das Disila(4.1.1)propellan 114 hatte gegenüber seiner Referenz-Substanz 34 geringe Zusatzspannung gezeigt. In Ter(4.1.1)propellan 23 sollte sich dieser Trend fortsetzen oder zumindest erhalten bleiben.

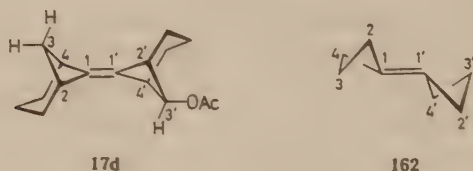
5.4.7.2. Von 166 zu 24

Im Hinblick auf das Ausmaß an Homokonjugation in Brückenkopf-Olefin **24** interessiert, wie der 1,3-Abstand in den Bis-exomethylen-cyclobutan-Einheiten durch die Trimethylen-Brücken beeinflusst wird. Einfache Überlegungen führen zu dem Ergebnis, daß die 1,3-transannulare Distanz in **24** kürzer sein sollte als in **166**.

Da für das Acetat **17d** eine Röntgenstrukturanalyse vorliegt^{3c)} und **17d** eine unsubstituierte Bicyclo[3.1.1]hept-1-yliden-Hälfte besitzt, bietet sich ein Vergleich mit den MNDO-Geometrieparametern von Bi(cyclobutyliden) **162** an.

Wie Tabelle 17 zu entnehmen ist, wirkt sich die Einführung der Trimethylen-Brücken in **17d** tatsächlich in einer Verkürzung des nichtbindenden C-1-C-3-Abstands aus.

Tabelle 17: Interatomare Abstände in **17d** und **162** (in Å)



	C-1-C-3	C-1-C-1'	C-1-C-2	C-1-C-4	C-2-C-3	C-3-C-4
162 ^{a)}	2.16	1.33	1.52	1.52	1.55	1.55
17d ^{b)}	2.08	1.32	1.52	1.53	1.54	1.55

a) Daten aus MNDO, voll optimiert; b) Lit. 3c)

Daß die Substituenten C-2, C-4, C-2' und C-4' (etc.) an den Doppelbindungen in **166** nicht in einer gemeinsamen Ebene liegen werden - die olefinischen Zentren C-1 und C-1' (etc.) pyramidalisiert sind - wurde bereits früher angedeutet und erfährt Unterstützung durch die Röntgenstrukturanalyse von **17d**:

Diese hatte eine trans-Pyramidalisierung an der Doppelbindung C-1-C-1' aufgedeckt, wie sie die Newman-Projektion **17dN** deutlich erkennen läßt^{3c)}.



17dN

Die Trimethylen-Brücken in **24** müßten zu einer stärkeren Abwinkelung führen als in **166** - und als Folge davon sollte die Gesamtspannung in **24** höher sein als in **166**. Da sich über die Größenordnung dieses Effekts keine Aussage machen läßt, bleibt offen, ob **24** damit bereits jenseits der Grenze der Isolierbarkeit liegt.

5.4.8. Experimentelle Aspekte



	174	175a	175b	176	177
X	CO	S	SO ₂	Cu [⊖] Li [⊕]	TiCp ₂

"Klassische" Wege, das Tricycloheptan-Trimere **11** zu cyclisieren, würden aus-

gehend von Dianion **132** mit der Synthese der heterosubstituierten Ter(5.1.1)-propellane **174** und **175a** beginnen. **174** bzw. **175b**, letzteres sollte durch Oxidation von **175a** zugänglich sein, könnten bei Photolyse bzw. Pyrolyse eine Ringverengungs-Reaktion zum gewünschten **23** eingehen^{145,146}). Die Erfahrungen von BUTKOWSKYJ-WALKIW und SZEIMIES⁵⁴), daß die Eliminierung von Kohlenmonoxid bzw. Schwefeldioxid aus den entsprechenden Sila-bis-(4.1.1)propellanen **98** nicht zu initiieren war bzw. nicht zu Sila-bis(3.1.1)-propellan **100** führte, ließen dieses Vorgehen hier wenig aussichtsreich erscheinen.

Eine oxidative Cyclisierung von Dianion **132** über das Cuprat **176** wurde bereits früher - ohne Erfolg - versucht¹⁹).

Neue Perspektiven im Hinblick auf die Synthese von **23** eröffnete die Photolyse des Titanacyclus **98**⁵⁴). Zwar lief die intramolekulare Reaktion der Vorstufe **99b** mit Titanocendichlorid zu **98** nur zu 7% ab, der entscheidende Schritt, die Eliminierung von "Titanocen" aus **98**, hingegen erbrachte das Sila-bis(3.1.1)propellan **100** in 70proz. Ausbeute.

Die Umsetzung von Dianion **132** (das durch Metallierung von **11** mit zwei Moläquivalenten BuLi in Ether bei Raumtemperatur binnen drei Tagen erhalten wurde) mit Titanocendichlorid bei 0°C lieferte im ¹H-NMR-Spektrum des Rohprodukts keine Hinweise auf Titanacyclus **177**. Neben geringen Anteilen an Polymerem lag unverändertes Ausgangsmaterial vor.

Das Ergebnis erinnert stark an die Beobachtungen, die bei den entsprechenden Umsetzungen der Bi(tricyclohept)-yl-Anionen **30** und **135** gemacht wurden. Eine Analyse findet sich daher sinngemäß in Kap. 5.3.3.4.. Zu ergänzen ist, daß vom Raumbedarf her eine cyclische Koordination von **132** eher möglich erscheint, als die von zwei Einheiten **30** bzw. **135** mit ihren konformativen Freiheiten.

Auf eine Variation der Reaktionsbedingungen (Temperatur, Konzentration, Lösungsmittel) wurde verzichtet, da dies auf die analoge Reaktion von 6,6'-Dilithio-1,1':6,1''-ter(tricyclo(3.1.0.0^{2,6})hexan) und Titanocendichlorid keinen Einfluß nahm⁹³).

Zukünftige Untersuchungen müssen bei der grundsätzlichen Frage beginnen, ob sich Dianion **132** mittels eines biselektrophilen "Einzentren"-Bausteins überhaupt verbrücken läßt. Der Kupfer-Komplex **134** und Titanocendichlorid waren

sicher nicht geeignet, diese Frage zu beantworten, da neben intermolekularen Konkurrenz-Reaktionen vor allem auch mit der Labilität (thermisch und gegenüber Elektrophilen) der Produkte **176** und **177** zu rechnen war. Betrachtet man sie als Cyclohepta-1,3,5-trien-Analoga, sollten Ter(5.1.1)propellane wie **174-177** im Prinzip möglich sein - auch unter dem Aspekt der Spannungsenergien.

Die Erzeugung von **23** ist aber nicht ausschließlich auf cyclische Vorläufer angewiesen - eine Alternative könnte die Metallreduktion der Dihalogenide **178** sein, die sicher aus **130** zugänglich sind.

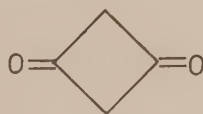
Die Frage nach der Valenzisomerisierung des cyclischen Tricyclo(4.1.0.0^{2,7})-heptan-Trimeren **23** müßte sich im Prinzip auch auf umgekehrtem Wege, durch den Versuch der gezielten Synthese des Tris-Brückenkopf-Olefins **24**, angehen lassen. Für seinen präparativen Zugang bietet die Darstellung des potentiellen Trishomoaromaten **159** durch McMURRY und Mitarbeiter¹¹⁷⁾ eine Orientierungshilfe: Als Ausgangsmaterial für **159**, in dem die homokonjugierten Doppelbindungen über Sechsringe transannular verknüpft sind, diente Cyclohexan-1,4-dion (**179**), das formal durch McMurry-Reaktion cyclotrimerisiert wurde. Entsprechend böte sich für **24** das nicht bekannte Norpinan-dion **180** als Startmaterial an, bzw. könnte das bekannte Cyclobutan-1,3-dion (**181**) zum Grundkörper **166** führen.



179



180



181

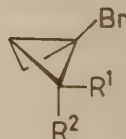
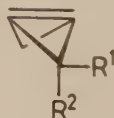
C. ANHANG

1. Einleitung

Unabhängig von den Fehlschlägen am Tricycloheptan-System **6** stellt die erfolgreiche Synthese des Tricyclohexan-Tetrameren **152** durch GAREISS⁹³⁾ prinzipiell auch noch höhere, brückenkopf-verknüpfte Bicyclo(1.1.0)butan-Oligomere in Aussicht. Allerdings sollten Versuche in dieser Richtung von kleineren Synthesebausteinen als den C₆- oder C₇-Körpern **5** und **6** ausgehen, um zu Oligomeren kleinerer Molmasse zu gelangen, deren Isolierung sich einfacher gestalten würde. Neben diesem Aspekt wurden nicht endo-,endo-methylenverbrückte Bicyclo(1.1.0)butane aber vor allem interessant, als die Darstellung des Tricycloheptan-Tetrameren **136** durch oxidative Dimerisierung, die die Koordinierung zweier 1,1'-Bi(tricyclo(4.1.0.0^{2,7})heptan)-Einheiten an einem Übergangsmetall-Ion voraussetzt, nicht zuletzt an deren Raumbedarf gescheitert sein konnte (siehe Kap. 5.3.2. und 5.3.3.).

Von den "offenen" Bicyclo(1.1.0)butanen ist der Grundkörper **26** das sterisch am wenigsten anspruchsvolle; sein Dimeres **27** - als Ausgangsmaterial für eine "Kettenverlängerung" - ist bislang unbekannt.

2. Synthese-Möglichkeiten für 1,1'-Bisbicyclo(1.1.0)butan (**27**)



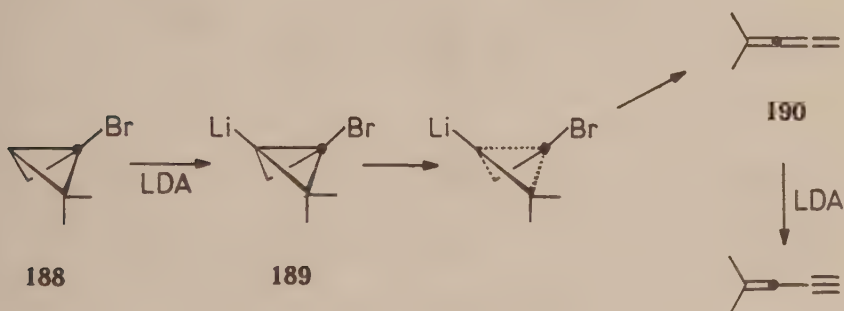
	26	182	183
R	H	Li	Br

	184	185	186
R ¹	H	Me	Me
R ²	H	H	Me

	183	187	188
R ¹	H	Me	Me
R ²	H	H	Me

Standen für die Darstellung des Tricycloheptan-Dimeren **8** zwei unabhängige Routen praktisch gleicher Effizienz offen, konnte **27** nur durch oxidative Dimerisierung von Anion **182** zugänglich werden. Die denkbare Alternative über Anion **182** und Halogenid **183** setzt die Existenz des Brückenkopfolefins **184** voraus. Mechanistische Untersuchungen von DÜKER und SZEIMIES¹⁴⁸⁾ zur basen-induzierten Bromwasserstoff-Eliminierung aus Dimethylverbindung **188** haben mit Hilfe von ¹²C-Markierung an C-1 gezeigt, daß das erwartete Brückenkopf-Olefin **186** nicht als Zwischenstufe durchlaufen wird. Vielmehr wird die Lithiumchlorid-Eliminierung aus **189** von einer regioselektiven Ringöffnung zu Allen **190** begleitet, wie Schema 11 wiedergibt.

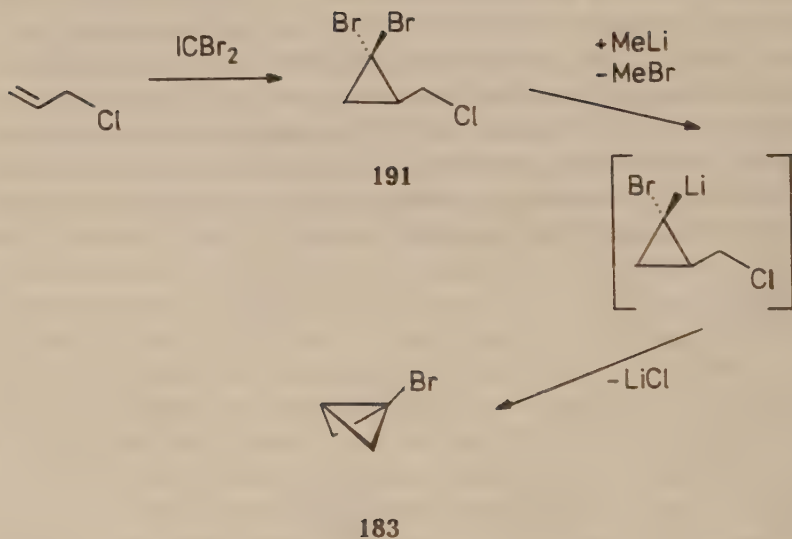
Schema 11: ● = ¹²C



Ebenso fehlten für die Brückenkopf-Olefine **184** und **185**, die sich aus den Bromiden **183** und **187** generieren lassen sollten, jegliche Evidenzen¹⁴⁸⁾.

Für den Zugang zu Bicyclo(1.1.0)but-1-yl-lithium (**182**) war einerseits die Metallierung des Grundkörpers **26**¹⁴⁹⁾ in Erwägung zu ziehen, die nach Literaturergebnissen zu mindestens 80% ablaufen sollte¹⁵⁰⁾. SKATTEBØL und BAIRD¹⁵¹⁾ entwickelten auf der anderen Seite eine sehr elegante Methode zur Herstellung von 1-Brom-bicyclo(1.1.0)butanen, die auch das unsubstituierte **183** über die Sequenz in Schema 12 leicht zugänglich machte¹⁴⁸⁾.

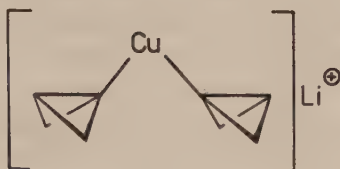
Schema 12:



Da für einen Halogen/Metall-Austausch an **183** keine Schwierigkeiten abzusehen waren, war einer Erzeugung von **182** aus **183** sicher der Vorzug gegenüber der herkömmlichen, aufwendigeren Synthese des Grundkörpers **26**¹⁴⁹⁾, gefolgt von Lithierung, zu geben.

3. Synthese von 1,1'-Bisbicyclo(1.1.0)butan (**27**) via Cuprat **192**

3.1. Nach Halogen/Metall-Austausch an 1-Brombicyclo(1.1.0)butan (**183**) mit $t\text{BuLi}$



192

Nach Umsetzung einer etherischen Lösung von **183** mit zwei Moläquivalenten tert-Butyllithium ($t\text{BuLi}$) in Pentan bei -78°C erfolgte bei derselben Temperatur die Zugabe des Kupferkomplexes **134**, gefolgt von Nitrobenzol. Nach Destillativer Aufarbeitung und Abziehen der Lösungsmittel im schwachen Vakuum erhielt man Produktgemische schwankender Zusammensetzung, aus denen sich die Ausbeute an **27** zu 3-5% (^1H -NMR-spektroskopisch bestimmt, bezogen auf **183**) ergab. Die Konstitution von **27** gründet sich auf die kernresonanzspektroskopischen Daten sowie das hochaufgelöste Massenspektrum. Neben **27** eindeutig zu identifizieren war tert-Butylbromid, mindestens zwei weitere Verbindungen blieben unerkannt. Auf destillativem Wege konnten die Komponenten nicht aufgetrennt werden, da bereits schwache thermische Belastung zu fast vollständiger Polymerisation von **27** führte. Auf eine gaschromatographische Reinigung mußte aus Zeitgründen verzichtet werden. Wegen der zu erwartenden Sauerstoff-Empfindlichkeit von **27** könnte diese auch nur verlustreich gelingen.

Auch die Idee, Anion **182** vor der Reaktion mit dem Kupferkomplex **134** von allen flüchtigen Verunreinigungen zu befreien, führte nicht zu einer maßgeblichen Verbesserung.

Das ^1H -NMR-Spektrum von **27** zeigt für die endo-Methylen-Protonen an C-2,

C-4, C-2' und C-4' ein Singulett bei $\delta = 0.68$, die entsprechenden exo-Methylenprotonen absorbierten als Dublett mit $J = 3 \text{ Hz}$ bei 1.55. Die Brückenkopf-Protonen 3-H und 3'-H wurden als Multiplett bei $\delta = 1.15$ registriert. Gegenüber dem Monomeren **26**¹⁵²⁾ bedeuten diese Daten eine Tieffeld-Verschiebung der endo-Methylenprotonen um etwa 0.4 ppm und eine Hochfeld-Verschiebung der Brückenkopf-Protonen um etwa 0.3 ppm, während die exo-Methylenprotonen durch die Verknüpfung der Elemente praktisch keinen Einfluß erfahren. Das ¹³C-NMR-Spektrum zeigt die erwarteten drei Signale: ein Dublett bei $\delta = 1.97$ für C-3/C-3', ein Singulett bei 9.42 für C-1/C-1' und ein Triplett bei 33.39 für C-3, C-4/C-3', C-4'.

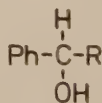
3.2. Nach Halogen/Metall-Austausch an **183** mit BuLi

Auch nach Umsetzung von **183** mit einem Moläquivalent BuLi bei -78°C und weiterer Reaktionsführung wie in 3.1. ließ sich **27** im ¹H-NMR-Spektrum des Rohmaterials nach destillativer Aufarbeitung erkennen. Neben **27** und Butylbromid fand sich eine zweite Verbindung mit Bicyclo(1.1.0)butyl-Struktur und halber integraler Intensität wie **27**, deren Methylen-Protonen gegenüber denen von **27** um ca. 0.2 ppm hochfeld-vershifftet sind. Es könnte sich dabei um Butyl-Verbindung **193** handeln; eine Sicherung dieses Struktur-Vorschlags durch zusätzliche spektroskopische Daten steht allerdings aus. Es lassen sich durchaus plausible Wege zu **193** diskutieren, da seine Konstitution aber noch spekulativen Charakter hat, wird hier darauf verzichtet.

Gegenüber ^tBuLi hat die Verwendung von BuLi offensichtlich keinen Vorzug: Wenngleich **27** nicht von denselben Verunreinigungen begleitet war, blieben diese doch ähnlicher Molmasse wie das gewünschte Produkt - auch im Falle von BuLi als Base gelang die Auftrennung des erhaltenen Gemisches nicht.



193



194

194	R
a	
b	Me
c	Bu

4. Perspektiven

In einigen orientierenden Experimenten wurde versucht, die C_4 -Basen gegen andere zu ersetzen, damit aus dem Halogen/Metall-Austausch Bromide resultieren, die sich von **27** abtrennen lassen: Als optimale Lösung böte sich Methyl-lithium (MeLi) an - wurde **183** jedoch zuerst mit MeLi, dann mit Benzaldehyd umgesetzt, konnte das gewünschte Carbinol **194a** nicht nachgewiesen werden. Einziges Reaktionsprodukt in fast quantitativer Ausbeute war das Methyl-phenyl-carbinol **194b** - sowohl mit Lithiumbromid-haltigem als auch salzfreiem MeLi. Bei Einsatz von BuLi konnte dieselbe Reaktionsabfolge immerhin sicherstellen, daß der Halogen/Metall-Austausch an **183** praktisch quantitativ abläuft: Wenngleich **194a** nicht als einziges Produkt resultierte, wurden keine Hinweise auf Butyl-phenyl-carbinol **194c** gefunden.

Auf der einen Seite konnte die Existenz von 1,1'-Bisbicyclo(1.1.0)butan (**27**) nachgewiesen werden. Wenn sich allerdings keine Alternativen zu den hier aufgezeigten Möglichkeiten für den Halogen/Metall-Austausch eröffnen, könnte die Synthese und Reinsolierung von **27** wohl eher optimiert werden, wenn Anion **182** durch Metallierung des Grundkörpers **26** hergestellt wird.

Einen anderen Ausweg böte vielleicht der Einsatz der Methyl-substituierten Brom-bicyclobutane **187** und **188** - zumindest im Fall von **188** könnte eine Abtrennung des entsprechenden Dimeren von C_4 -Bromiden aus dem Halogen/Metall-Austausch gelingen. Das Dimere von **188** besäße wegen der höheren Molmasse einen weiteren Vorzug gegenüber **27**: Die minimalen Ausbeuten an **27** aus der oxidativen Kupplung des Cuprats **192** sind nicht zuletzt auf sein ähnliches Siedeverhalten wie Diethylether zurückzuführen - wurden Lösungsmittel-Fractionen mit Thiophenol oder Iod versetzt, ließen sich die 1,4-Addukte **195** und **196** an Bisbicyclobutan **27** nachweisen.



195



196

D. EXPERIMENTELLER TEIL

1. Allgemeines

1.1. Physikalische Meßgeräte

^1H -NMR-Spektren

^1H -NMR-Spektren wurden mit dem A 60 der Firma Varian und dem WP 80 CW der Firma Bruker mit Tetramethylsilan (TMS) als internem Standard aufgenommen. Bei Verbindungen mit Silylmethyl-Gruppen dienten auch Chloroform ($\delta = 7.25$) oder Benzol ($\delta = 7.27$) als innerer Standard.

Neben den üblichen Abkürzungen wurde zur Kennzeichnung der Multiplizität verwendet:

bs breites Singulett

^{13}C -NMR-Spektren

^{13}C -NMR-Spektren wurden auf dem WP 80 FT, dem AC 200 der Firma Bruker sowie dem FX 90 der Firma Jeol registriert. Die Spektren wurden mit TMS, für Verbindungen mit Silylmethyl-Gruppen auch mit CDCl_3 oder C_6D_6 , als internem Standard bei 32°C gemessen.

IR-Spektren

Die IR-Spektren wurden mit dem Modell 125 der Firma Perkin-Elmer und dem IR-IFS 45 der Firma Bruker aufgenommen.

Massenspektren

Die Massenspektren wurden mit dem Spektrometer MS 902 der Firma AEI registriert.

M^+ bedeutet Molekülpeak, relative Intensitäten in % sind in Klammern angegeben.

1.2. Bestrahlungsapparatur

Die Bestrahlungen wurden in Bestrahlungsapparaturen der Firma Normag mit einem Quarztauchkühlfinger durchgeführt. Als Lichtquelle diente der Quecksilber-Hochdruckbrenner HPK 125 der Firma Phillips.

1.3. Schichtchromatographie

Die präparative Schichtchromatographie wurde mit PSC-Fertigplatten Kieselgel 60 F₂₅₄, Schichtdicke 2 mm, der Firma Merck-Schuchardt durchgeführt.

1.4. Lösungsmittel

Die Lösungsmittel wurden nach Standardverfahren^{153,154)} gereinigt. Wasserfreie Lösungsmittel wurden unter Reinstickstoff destilliert und aufbewahrt.

1.5. Allgemeine Arbeitsweisen

Auf die Beschreibung von Standardapparaturen wird weitgehend verzichtet. Alle Versuche mit feuchtigkeits- oder luftempfindlichen Substanzen (wie Alkyllithium-Verbindungen und Silylhalogeniden) wurden unter Reinstickstoffatmosphäre ausgeführt. Viele der hergestellten Verbindungen sind sauerstoffempfindlich und neigen zur Polymerisation; ihre Aufarbeitung und Reinigung erfolgte ebenfalls unter Stickstoffatmosphäre. Um eine möglicherweise durch Spuren von Elektrophilen katalysierte Umlagerung zu vermeiden, wurden alle Glaswaren, mit denen die Bis(n.1.1)propellane, Derivate des Bicyclo(1.1.0)butans und Vorstufen für höhere Tricycloheptan-Oligomere in Berührung kamen, vorher mit 2N Ammoniak gespült.

1.6. Herkunft der wichtigsten Chemikalien

n-Butyllithium (BuLi) wurde von der Metallgesellschaft AG, Frankfurt, als 1.5 M Lösung in n-Hexan bezogen. Der Gehalt der Lösung wurde vor der Verwendung durch Doppeltitration nach GILMAN¹⁵⁵⁾ überprüft. Vor dem Einsatz wurde das Solvens im Vak. entfernt und der ölige Rückstand in wasserfreiem Ether aufgenommen.

tert-Butyllithium (^tBuLi) in n-Pentan wurde von Aldrich erworben. Vor der

Verwendung wurde der Gehalt nach der Methode von WATSON und EASTHAM (156) bestimmt.

Tricyclo(4.1.0.0^{2,7})heptan (**6**)¹⁵⁷, 1-Chlortricyclo(4.1.0.0^{2,7})heptan (**13**)¹⁵⁸, 1-Methyltricyclo(4.1.0.0^{2,7})heptan (**6**), 1-Trimethylsilyltricyclo(4.1.0.0^{2,7})heptan (**159**), 1-Phenyltricyclo(4.1.0.0^{2,7})heptan (**160**), 1,1'-Bi(tricyclo(4.1.0.0^{2,7})heptan) (**8**)^{3c}, 1,1':7',1''-Ter(tricyclo(4.1.0.0^{2,7})heptan) (**11**)^{3c}, p-Toluolsulfonylbromid (Tosylbromid)¹⁶¹ und Tetrakis(iodo-tri-*n*-butylphosphin)kupfer(I) (**134**) wurden nach Literaturvorschriften dargestellt. Frau Th. Butkowskij-Walkiw danke ich für das Bis(cyclopentadienyl)titaniumdichlorid (Titanocendichlorid)¹⁶³.

Kalium-tert-Butylat (KO^tBu) und andere Chemikalien stammen von Janssen, der Fluka AG und Merck-Schuchardt.

2. Synthese 7,7'-disubstituierter 1,1'-Bi(tricyclo(4.1.0.0^{2,7})heptane)

2.1. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Erzeugung von 7,7'-Dilithio-1,1'-bi(tricyclo(4.1.0.0^{2,7})heptan) (**28**)

Von 14.7 ml (22.1 mmol) BuLi in *n*-Hexan (1.5 M) wurde das Solvens im Vak. entfernt und der ölige Rückstand unter Eiskühlung in 15 ml Ether aufgenommen. Zu dieser Lösung wurden unter Eiskühlung langsam 4.10 g (22.0 mmol) **8** in 25 ml Ether zugetropft. Man ließ die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemp. kommen und 48 h rühren. Ausgefallenes **28** wurde durch Zugabe von Tetrahydrofuran (THF) in Lösung gebracht; die so erhaltene Lösung von **28** wurde entweder zu einer Lösung des gewünschten Elektrophils zugetropft oder mit dieser versetzt.

2.2. Elektrophile Funktionalisierungen von **28**

2.2.1. Umsetzung von **28** mit Deuteriumoxid (D₂O)

475 mg (2.55 mmol) **8** in 10 ml Ether wurden mit 5.10 mmol BuLi in 5 ml Ether gemäß 2.1. in **28** überführt. Die Deuterolyse erfolgte bei 0°C durch langsame Zugabe von 2 ml D₂O. Nach Versetzen mit 5 ml Wasser wurden die Phasen getrennt, die wäßrige dreimal mit je 5 ml Ether extrahiert und die vereinigten organischen Auszüge über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach

Abziehen des Lösungsmittels im Vak. wurde der Rückstand aus einem 65°C-Bad bei 0.001 Torr in eine Kühlfalle gezogen. Diese enthielt 427 mg (89%) (7,7'-D₂)-1,1'-Bi(tricyclo(4.1.0.0^{2,7})heptan) (29). Laut ¹H-NMR-Spektrum betrug der Deuterierungsgrad nahezu 100%.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.23 (bs; 12 H, 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂, 3'-H₂, 4'-H₂, 5'-H₂), 2.23 (bs; 4 H, 2-H, 6-H, 2'-H, 6'-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 9.43 (t; C-7, C-7'), 20.27 (s; C-1, C-1'), 20.78 (t; C-3, C-5, C-3', C-5'), 21.06 (t; C-4, C-4'), 42.77 (d; C-2, C-6, C-2' C-6').

MS (70 eV): m/e = 188 (M⁺, 100%), 160 (38), 145 (55), 130 (77), 118 (59), 106 (55), 92 (95), 80 (73), 57 (41), 41 (55).

C₁₄H₁₆D₂

Ber. 188.1534

Gef. 188.152 (MS).

2.2.2. 7,7'-Dichlor-1,1'-bi(tricyclo(4.1.0.0^{2,7})heptan) (31a)

2.2.2.1. 28 und p-Toluolsulfonylchlorid

1.50 g (8.06 mmol) **8** in 10 ml Ether wurden mit 16.2 mmol BuLi in 10 ml Ether nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift dimetalliert. Unter Eiskühlung wurden zu der Lösung von **29** in Ether/THF langsam 2.78 g (14.6 mmol) p-Toluolsulfonylchlorid (Tosylchlorid) in 50 ml Ether zugetropft. Nach Entfernen des Eisbads ließ man die Reaktionsmischung noch 3 h rühren und versetzte sie dann mit 100 ml Wasser. Die Phasen wurden getrennt, die wäßrige dreimal mit je 30 ml Ether ausgeschüttelt und die vereinigten organischen Extrakte über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abziehen der Lösungsmittel im Vak. deutete das ¹H-NMR-Spektrum des Rohmaterials auf die Bildung von **31a** neben hohen Anteilen Polymerem hin, auch waren unverbrauchtes **8** sowie Tosylchlorid zu erkennen. Der Versuch, dieses Gemisch durch Kurzweg-Destillation bei 0.001 Torr zu trennen, führte zum vollständigen Verlust von **31a**.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.38 (bs; 12 H, 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂, 3'-H₂, 4'-H₂, 5'-H₂), 2.82 (bs; 4 H, 2-H, 6-H, 2'-H, 6'-H).

2.2.2.2. 28 und N,N-Dimethylsulfamoylchlorid

Durch Umsetzung von 4.10 g (22.0 mmol) **8** und 44.0 mmol BuLi erhielt man nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift **28**, das durch Zugabe von THF in Lösung gebracht wurde. Bei 0°C gab man diese Lösung zu 6.31 g (44.0 mmol) N,N-Dimethylsulfamoylchlorid in 50 ml Ether und ließ die Reaktionsmischung noch 20 h bei Raumtemp. rühren. Unter Stickstoff wurden 30 ml 2N Natronlauge zugefügt, die Phasen getrennt und die wäßrige Lösung dreimal mit je 15 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Anteile wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, die Solvenzien im Vak. entfernt und der dunkelbraune Rückstand in wenig Ether aufgenommen. Durch Kristallisation fielen 1.78 g (32%) **31a** als farblose Nadeln mit Schmp. 59-61°C an.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.38 (bs; 12 H, 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂, 3'-H₂, 4'-H₂, 5'-H₂), 2.82 (bs; 4 H, 2-H, 6-H, 2'-H, 6'-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 19.99 (t; C-3, C-5, C-3', C-5'), 20.45 (t; C-4, C-4'), 20.81 (s; C-1, C-1'), 38.16 (s; C-7, C-7'), 47.13 (d; C-2, C-6, C-2', C-4').

MS (70 eV): m/e = 258, 256, 254 (M⁺, 47%), 221, 219 (53), 183 (33), 155 (47), 141 (60), 127 (47), 115 (63), 103 (50), 91 (87), 79 (97), 67 (40), 51 (40), 41 (40).

C₁₄H₁₈³⁵Cl₂ Ber. 254.06291 Gef. 254.063 (MS)

2.2.3. 28 und Tosylbromid

28, das gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift aus 4.10 g (22.2 mmol) **8** und 44.0 mmol BuLi hergestellt und in THF gelöst wurde, ließ man zu einer auf -20°C gekühlten Suspension von 10.3 g (44.0 mmol) Tosylbromid in 150 ml Ether zutropfen. Man rührte das Reaktionsgemisch noch 2 h bei Raumtemp. und arbeitete dann unter Stickstoff mit 50 ml Wasser auf. Die wäßrige Phase wurde abgetrennt und dreimal mit je 20 ml Ether ausgeschüttelt, die vereinigten Etherextrakte über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abziehen der Lösungsmittel im Vak. wurden die flüchtigen Bestandteile bis 120°C (Bad) bei 0.001 Torr in eine Kühlfalle gezogen. Das hellbraune Kondensat lieferte nach Umkristallisieren aus Ether 1.89 g (25%) 7,7'-Dibrom-1,1'-bitricyclo(4.1.0.0^{2,7})heptan (**31b**) in Form farbloser Nadeln vom Schmp. 79-81°C.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.38 (bs; 12 H, 3- H_2 , 4- H_2 , 5- H_2 , 3'- H_2 , 4'- H_2 , 5'- H_2), 2.78 (bs; 4 H, 2-H, 6-H, 2'-H, 6'-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 20.11 (t; C-3, C-5, C-3', C-5'), 20.38 (t; C-4, C-4'), 21.72 (s; C-1, C-1'), 26.53 (s; C-7, C-7'), 48.22 (d; C-2, C-6, C-2', C-6').

MS (70 eV): m/e = 346, 344, 342 (M^+ , 7%), 265, 263 (9), 199 (44), 155 (30), 91 (100), 84 (98), 44 (49).

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}^{79}\text{Br}^{81}\text{Br}$ Ber. 343.95983 Gef. 343.960 (MS)

2.2.4. 28 und Kohlendioxid (CO_2)

2.80 g (15.0 mmol) **8** in 15 ml Ether wurden nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift mit 30.0 mmol BuLi in 10 ml Ether zu Dianion **28** umgesetzt. Die Lösung von **28** in Ether/THF ließ man bei -78°C zu einer Suspension von 5.00 g (114 mmol) frisch umkondensiertem CO_2 -Schnee in 50 ml Ether und 50 ml THF zutropfen. Nachdem die Reaktionsmischung langsam aufgetaut war, wurden 250 ml Wasser zugegeben und die Phasen getrennt, der organische Anteil verworfen. Die wäßrige Phase wurde mit 200 ml Ether versetzt und unter kräftigem Rühren bis pH 5 mit 2N HCl angesäuert. Die Phasen wurden getrennt und die wäßrige fünfmal mit je 50 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Etherextrakte wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und im Vak. vom Lösungsmittel befreit, der Rückstand in Chloroform aufgenommen. Man erhielt 330 mg (8%) 1,1'-Bi(tricyclo(4.1.0.0^{2,7})heptan)-7,7'-dicarbonsäure (**32b**) als farblose Kristalle, die sich ab 129°C zersetzten.

IR (KBr): 3500-2100, 1780, 1650, 1480, 1420, 1350, 1290, 1190, 1160, 1090, 1045, 995, 908, 850, 785, 765, 725 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ ($(\text{D}_6)-\text{DMSO}$): δ = 1.30 (bs; 12 H, 3- H_2 , 4- H_2 , 5- H_2 , 3'- H_2 , 4'- H_2 , 5'- H_2), 2.76-3.93 (m; 2 H, OH), 3.16 (bs; 4 H, 2-H, 6-H, 2'-H, 6'-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ ($(\text{D}_6)-\text{DMSO}$): δ = 20.02 (t; C-4, C-4'), 20.50 (t; C-3, C-5, C-3', C-5'), 21.26 (s; C-1, C-1'), 36.80 (s; C-7, C-7'), 44.90 (d; C-2, C-6, C-2', C-6'), 171.35 (s; CO).

MS (20 eV): m/e = 274 (M^+ , 18%), 256 (30), 230 (50), 202 (38), 189 (46), 174 (64), 162 (67), 123 (34), 108 (38), 95 (38), 81 (33), 67 (31), 44 (100).

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_4$ Ber. 274.12051 274.123 (MS)

In einem analogen Ansatz wurde die wäßrige Lösung des Dilithium-Salzes von **32b** mit 2N HCl bis pH 1 angesäuert. Das nach der oben beschriebenen Aufarbeitung erhaltene Rohprodukt zeigte im ^1H -NMR-Spektrum ausschließlich Polymeres und kein **32b**.

2.2.5. **28** und Phosgen

28 wurde gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift aus 1.80 g (9.68 mmol) **8** in 10 ml Ether und 19.4 mmol BuLi in 10 ml Ether hergestellt, in THF gelöst und bei -78°C langsam zu 1.92 g (19.4 mmol) Phosgen (20-proz. Lösung in Toluol) zugetropft. Nach Entfernen des Kühlbads wurde 3 h bei Raumtemp. gerührt und unumgesetztes Phosgen bei Normaldruck in eine Kühlfalle gezogen. Ausgefallenes Lithiumchlorid wurde unter Stickstoff abgefrittet, die Lösungsmittel erst im Vak., dann bei 0.001 Torr entfernt. Die flüchtigen Bestandteile wurden bei 140°C (Bad)/0.001 Torr in eine Kühlfalle gezogen. Weder das ^1H -NMR- noch das Massenspektrum des Kondensats enthielten Hinweise auf 1,1'-Bi(tricyclo (4.1.0.0^{2,7}) heptan-7,7'-dicarbonsäure-dichlorid (**32c**); der Rückstand zeigte im ^1H -NMR-Spektrum nur Polymeres.

2.2.6. **28** und Chlorameisensäure-methylester

Das nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift durch Umsetzung von 2.30 g (12.4 mmol) **8** in 15 ml Ether und 24.8 mmol BuLi in 15 ml Ether gewonnene Dianion **28** wurde in THF gelöst und langsam zu einer eisgekühlten Lösung von 2.64 g (24.8 mmol) frisch destilliertem Chlorameisensäure-methylester in 250 ml Ether zugetropft. Man ließ die Reaktionsmischung unter Rühren auf Raumtemp. kommen, fügte 150 ml 2N Ammoniak-Lösung zu und trennte die Phasen. Nach Ausschütteln der wäßrigen Phase mit dreimal je 75 ml Ether wurden die vereinigten organischen Anteile über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abziehen der Lösungsmittel im Vak. wurden die flüchtigen Bestandteile bis 130°C (Bad) / 0.001 Torr abdestilliert und in einem 1:1-Gemisch Ether/Methanol aufgenommen. Es kristallisierten 1.42 g (38%) farblose Nadeln von 1,1'-Bi(tricyclo (4.1.0.0^{2,7}) heptan-7,7'-dicarbonsäure-dimethylester (**32d**); vom Schmp. $182\text{--}184^\circ\text{C}$ (Zers.).

IR (KBr): 2949, 2933, 2861, 1711, 1483, 1466, 1441, 1341, 1287, 1258, 1190, 1161, 1147, 1078, 1042, 879, 752, 586 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.34 (bs; 12 H, 3- H_2 , 4- H_2 , 5- H_2 , 3'- H_2 , 4'- H_2 , 5'- H_2), 3.31 (bs; 4 H, 2-H, 6-H, 2'-H, 6'-H), 3.66 (s; 6 H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 20.45 (t; C-4, C-4'), 20.72 (t; C-3, C-5, C-3', C-5'), 22.17 (s; C-1, C-1'), 37.80 (s; C-7, C-7'), 45.86 (d; C-2, C-6, C-2', C-6'), 51.70 (q; CH_3), 171.04 (s; CO).

MS (70 eV): m/e = 302 (M^+ , 53%), 270 (60), 255 (53), 242 (36), 238 (41), 227 (69), 211 (100), 183 (60), 163 (45), 155 (39), 139 (45), 128 (43), 115 (53), 105 (40), 91 (81), 79 (72), 59 (47), 41 (35).

$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_4$	Ber. 302.15181	Gef. 302.140 (MS)
$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_4$ (302.2)	Ber. C 71.50 H 7.33	
	Gef. C 71.54 H 7.24	

2.2.7. 28 und Methyljodid

28, das nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift aus 3.50 g (18.8 mmol) **8** in 20 ml Ether und 37.6 mmol BuLi in 20 ml Ether dargestellt wurde, wurde unter Eiskühlung mit einer Lösung von 5.46 g (37.6 mmol) Methyljodid in 10 ml Ether versetzt. Nach 24 h wurden 50 ml 2N Ammoniak-Lösung zugegeben und die Phasen unter Stickstoff getrennt. Die wäßrige Phase wurde viermal mit je 30 ml Ether ausgeschüttelt, die vereinigten organischen Anteile über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vak. wurden die flüchtigen Bestandteile bei 75°C (Bad)/0.001 Torr in eine Kühlfalle gezogen. Nach Aufnehmen in Pentan kristallisierten bei -20°C 2.50 g (63%) farblores 7,7'-Dimethyl-1,1'-bi(tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (**33**), das sich bei Raumtemp. verflüssigte und bei Luftzutritt verharzte.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.29 (bs; 12 H, 3- H_2 , 4- H_2 , 5- H_2 , 3'- H_2 , 4'- H_2 , 5'- H_2), 1.38 (s; 6 H, CH_3), 2.08 (bs; 4 H, 2-H, 6-H, 2'-H, 6'-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 13.21 (q; CH_3), 14.99 (s; C-7, C-7'), 18.02 (s; C-1, C-1'), 21.17 (t; C-3, C-5, C-3', C-5'), 21.32 (t; C-4, C-4'), 42.71 (d; C-2, C-6, C-2', C-6').

MS (70 eV): m/e = 214 (M^+ , 100%), 199 (60), 146 (30), 131 (31), 94 (49).

2.2.8. 28 und Trimethylchlorsilan

1.25 g (6.72 mmol) **8** in 5 ml Ether wurden nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift mit 13.4 mmol BuLi in 10 ml Ether zu **28** metalliert und unter Eiskühlung mit 1.45 g (13.4 mmol) Trimethylchlorsilan in 20 ml Ether versetzt. Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemp. noch eine h gerührt, dann mit 30 ml 2N Natronlauge hydrolysiert. Die Phasen wurden getrennt, die wäßrige dreimal mit je 15 ml Ether extrahiert und die vereinigten organischen Auszüge über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vak. wurde der Rückstand einer Kurzweg-Dest. unterworfen. Bei 85°C (Bad)/0.001 Torr gingen 1.73 g (78%) 7,7'-Bistrimethylsilyl-1,1'-bi(tricyclo(4.1.0.0^{2,7})heptan (34) als farbloses Öl über, das unterhalb Raumtemp. zu einer farblosen Kristallmasse erstarrte.

¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.06 (s; 18 H, Si(CH₃)₃), 1.26 (bs; 12 H, 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂, 3'-H₂, 4'-H₂, 5'-H₂), 2.24 (bs; 4 H, 2-H, 6-H, 2'-H, 6'-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = -1.51 (q; Si(CH₃)₃), 6.60 (s; C-7, C-7'), 20.66 (t; C-3, C-5, C-3', C-5'), 20.87 (t; C-4, C-4'), 27.35 (s; C-1, C-1'), 39.98 (d; C-2, C-6, C-2', C-6').

MS (70 eV): m/e = 330 (M⁺, 10%), 257 (15), 73 (100).

C ₂₀ H ₃₄ Si ₂	Ber. 330.21991	Gef. 330.223 (MS)
C ₂₀ H ₃₄ Si ₂ (330.2)	Ber. C 72.65	H 10.36
	Gef. C 72.65	H 10.09

2.2.9. 28 und Dimethylchlorsilan

Nach Umsetzung von 5.50 g (29.6 mmol) **8** in 35 ml Ether und 59.2 mmol BuLi in 35 ml Ether gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift wurden zu der Suspension von **28** in Ether bei 0°C 5.59 g (59.2 mmol) Dimethylchlorsilan in 30 ml Ether zugetropft. Nach Entfernen des Eisbads wurde die Reaktionsmischung noch 2 h bei Raumtemp. gerührt, danach mit 150 ml 2N Natronlauge versetzt und die Phasen getrennt. Die wäßrige Phase wurde dreimal mit je 50 ml Ether ausgeschüttelt, die vereinigten etherischen Auszüge über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels blieben 8.20 g Rohprodukt zurück, das laut ¹H-NMR-spektroskopischer Ausbeutebestimmung 6.53 g (73%) 7,7'-Dimethylsilyl-1,1'-bi(tricyclo(4.1.0.0^{2,7})heptan (35) enthielt.

Als Meßbande diente das Signal für die Flankenprotonen 2-H/6-H, 2'-H/6'-H bei $\delta = 2.31$. Für nachfolgende Umsetzungen genügte die Reinheit des Rohprodukts. Frei von Verunreinigungen erhielt man **35** - allerdings verlustreich - durch Tieftemperatur-Kristallisation aus Ether in Form farbloser Kristalle vom Schmp. 77-78°C.

¹H-NMR (C₆D₆): $\delta = 0.16$ (d, J = 4 Hz; 12 H, Si(CH₃)₃), 1.26 (bs; 12 H, 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂, 3'-H₂, 4'-H₂, 5'-H₂), 2.31 (bs; 4 H, 2-H, 6-H, 2'-H, 6'-H), 4.10 (septett, J = 4 Hz; 2 H, SiH).

¹³C-NMR (C₆D₆): $\delta = -4.15$ (q; Si(CH₃)₂), 5.70 (s; C-7, C-7'), 21.05 (t; C-3, C-5, C-3', C-5'), 21.23 (t; C-4, C-4'), 27.93 (s; C-1, C-1'), 41.77 (d; C-2, C-6, C-2', C-6').

MS (70 ev): m/e = 302 (M⁺, 15%), 243 (47), 73 (32), 59 (100).

C₁₈H₃₀Si₂

Ber. 302.18861

Gef. 302.184 (MS)

2.2.10. **28** und Dichlordimethylsilan

28 wurde aus 6.40 g (34.4 mmol) **8** in 40 ml Ether und 68.8 mmol BuLi in 45 ml Ether nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift dargestellt. Die Lösung von **28** in Ether/THF tropfte man zu einer eisgekühlten Lösung von 8.53 g (68.6 mmol) Dimethylchlorsilan in 75 ml Ether. Man ließ noch eine h bei 0°C rühren. Danach entfernte man das Kühlbad und wartete, bis sich das Lithiumchlorid abgesetzt hatte und dekantierte die überstehende Lösung unter Stickstoffatmosphäre. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit 20 ml *n*-Hexan digeriert, die überstehende Lösung abgegossen. Die erhaltene klare Lösung wurde im Vak. vom Lösungsmittel befreit und in 25 ml *n*-Hexan aufgenommen. Durch Kristallisation erhielt man 5.47 g (43%) 7,7'-Bis(chlordimethylsilyl)-1,1'-bi(tricyclo (4.1.0.0^{2,7}) heptan) (**36**) als farblosen Kristallbrei vom Schmp. 93-95°C, der bei Luftzutritt zerfloß.

¹H-NMR (C₆D₆): $\delta = 0.35$ (s; 12 H, Si(CH₃)₃), 1.31 (bs; 12 H, 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂, 3'-H₂, 4'-H₂, 5'-H₂), 2.40 (bs; 4 H, 2-H, 6-H, 2'-H, 6'-H).

¹³C-NMR (C₆D₆): $\delta = 2.15$ (q; Si(CH₃)₂), 8.09 (s; C-7, C-7'), 20.63 (t; C-3, C-5, C-3', C-5'), 20.90 (t; C-4, C-4'), 29.89 (s; C-1, C-1'), 41.80 (d; C-2, C-6, C-2', C-6').

MS (70 eV): m/e = 372, 370 (M⁺, 2%), 338, 336 (3), 279, 277 (8), 93

(30), 84 (100), 56 (44), 42 (34).

$C_{18}H_{28}^{35}Cl_2Si_2$ Ber. 370.11067 Gef. 370.114 (MS)

3. Synthese 7-monosubstituierter 1,1'-Bi(tricyclo(4.1.0.0^{2,7})heptane)

3.1. Elektrophile Funktionalisierung von "Monoanion" 30

3.1.1. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Umsetzung von 8 mit 0.9 Moläquivalenten BuLi

Von 3.50 ml BuLi in *n*-Hexan (1.5 M) wurde das Lösungsmittel im Vak. entfernt. Unter Eiskühlung wurden zu dem öligen Rückstand langsam 1.08 g (5.80 mmol) **8** in 3 ml Ether zugetropft. Man ließ die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemp. kommen und 48 h rühren. Für die Umsetzung mit dem Elektrophil verwendete man entweder die etherische Suspension von **30** oder brachte **30** durch Zugabe von THF in Lösung.

3.1.2. ¹³C-NMR-Spektroskopie von anionischem Material

Der aus dem unter 3.1.1. beschriebenen Ansatz erhaltene farblose Feststoff wurde abgefrittet, mit wenig Hexan gewaschen und bei 0.001 Torr getrocknet. Das resultierende Pulver (350 mg) wurde in 3.5 ml THF gelöst und als interne Lock-Substanz 1.5 ml C₆D₆ zugegeben.

Das ¹³C-NMR-Spektrum zeigte 7-Lithio-1,1'-bi(tricyclo(4.1.0.0^{2,7})heptan (30) an, das mit etwas Dianion **28** verunreinigt war.

Befreite man die Mutterlauge vom Lösungsmittel, blieb ein bräunliches Öl zurück, das laut ¹³C-NMR-Spektrum neben **30** weitaus höhere Anteile an **28** sowie unumgesetztes **8** aufwies.

Zur Identifizierung von **28** wurde es gezielt gemäß 2.1. synthetisiert und ebenfalls in THF vermessen.

Um sicherzustellen, daß tatsächlich die gewünschten Anionen vermessen worden waren, wurden die ¹³C-NMR-Proben schrittweise bis zu Edukt **8** hydrolysiert und jeweils ¹³C-NMR-Spektren angefertigt.

30:

¹³C-NMR (THF): δ = 10.12 (s; C-7), 10.51 (s; C-7'), 19.14 (s; C-1'), 21.26 (t; C-3', C-5'), 21.75 (t; C-4'), 22.11 (t; C-3, C-5), 23.20 (t; C-4), 24.44 (s; C-1), 43.37 (d; C-2', C-6'), 43.83 (d; C-2, C-6).

28:

¹³C-NMR (THF): δ = 14.39 (s; C-7, C-7'), 22.12 (t; C-3, C-4, C-5, C-3', C-4', C-5'), 30.40 (s; C-1, C-1'), 43.62 (d; C-2, C-6, C-2', C-6').

Alle Signale waren breit und wenig strukturiert, die größte Halbhöhenbreite besaß das Signal für die Flanken-Kohlenstoffe mit $\Delta\nu$ = 33 Hz.

3.1.3. "Monoanion" **30** und Trimethylchlorsilan

1.00 g (5.38 mmol) **8** in 5 ml Ether und 4.84 mmol BuLi in 4 ml Ether wurden nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift umgesetzt. Nachdem der ausgefallene Feststoff mittels THF in Lösung gebracht wurde, tropfte man zu dieser Lösung bei 0°C 526 mg (4.84 mmol) Trimethylchlorsilan in 5 ml Ether. Nach Entfernen des Eisbads ließ man das Reaktionsgut noch 24 h rühren, bevor unter Stickstoff 10 ml 2N Natronlauge zugefügt wurden. Man trennte die Phasen, extrahierte die wäßrige dreimal mit je 5 ml Ether und trocknete die vereinigten organischen Auszüge über Magnesiumsulfat. Nach Abziehen der Lösungsmittel im Vak. wurde vom Rohprodukt ein ¹H-NMR-Spektrum angefertigt, das ein Gemisch von 7-Trimethylsilyl-1,1'-bi(tricyclo(4.1.0.0^{2,7})-heptan) (**41**)^{3c}, Bis-silyl-Verbindung **34** und unverbrauchtem Edukt **8** anzeigte. Der Anteil an **41** im Gemisch betrug - ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt - 78%. Als Meßbande diente das Signal für 2'-H, 6'-H von **41** bei δ = 2.35-2.58. Die Signale für die Flanken-Protonen von **8**, **34** sowie das für 2-H und 6-H von **41** überlagerten sich, sodaß ein exaktes Verhältnis für die drei Komponenten nicht ermittelt werden konnte.

Versuche, das Gemisch bei 0.1 Torr im Temperaturbereich von 50-80°C zu fraktionieren, verliefen unbefriedigend.

41:

¹H-NMR (CDCl₃)^{3c}: δ = 0.02 (s; 9 H Si(CH₃)₃), 1.15 (t, J = 4 Hz; 1 H, 7'-H), 1.28 (bs; 12 H, 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂, 3'-H₂, 4'-H₂, 5'-H₂), 2.18 (bs; 2 H, 2-H, 6-H), 2.46 (m_C; 2 H, 2'-H, 6'-H).

Für analoge Ansätze, aber deutlich höherer oder deutlich niedriger Konzentration bei der Metallierung von **8**, ergaben sich immer Anteile von 70-80% an **41** im Gemisch.

3.1.4. "Monoanion" **30** und Tosylchlorid

4.50 g (24.2 mmol) **8** in 20 ml Ether wurden nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift mit 24.0 mmol BuLi in 20 ml Ether metalliert. Ausgefallene Organolithium-Spezies wurden durch Zugabe von THF gelöst, die Lösung langsam zu einer eisgekühlten Lösung von 4.58 g (24.0 mmol) Tosylchlorid in 50 ml Ether getropft, das Reaktionsgemisch 12 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Abziehen der Lösungsmittel im Vak. erhielt man ein oranges, zähes Öl, dessen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum auf ein Gemisch von 7-Chlor-1,1'-bi(tricyclo(4.1.0.0-2,7)heptan (**42**), Dichlorid **31a** und **8** hinwies. Im Bereich für die Flankenprotonen waren die Signale nicht separiert, sodaß kein Produktverhältnis angegeben werden kann - **42** ließ sich aber als Hauptprodukt erkennen.

Bei 70-100°C (Bad)/0.001 Torr wurden alle flüchtigen Bestandteile in eine gekühlte Vorlage gezogen - im Rückstand verblieb **31a**. Beim Versuch, das Destillat bei 0.1 Torr zu fraktionieren, zersetzte sich **42**.

42:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.33 (bs; 12 H, 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂, 3'-H₂, 4'-H₂, 5'-H₂), 1.53 (t, J = 5 Hz; 1 H, 7'-H), 2.46 (m_C; 2 H, 2'-H, 6'-H), 2.64 (bs; 2 H, 2-H, 6-H).

3.1.5. "Monoanion" **30** und Chlorameisensäure-methylester

Wie unter 3.1.1. beschrieben, ließ man 4.20 g (22.6 mmol) **8** in 10 ml Ether mit 20.3 mmol BuLi in 10 ml Ether reagieren. Den ausgefallenen Feststoff löste man durch Zugabe von THF auf und tropfte die Lösung bei -40°C in eine Lösung von 1.92 g (20.3 mmol) frisch destilliertem Chlorameisensäure-methylester in 100 ml Ether. Nach langsamem Auftauen auf Raumtemp. wurden unter Stickstoff 50 ml 2N Ammoniak zugetropft, die Phasen getrennt und die wäßrige dreimal mit je 40 ml Ether ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Extrakte wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und im Vak. von den Lösungsmitteln befreit. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohprodukts ließ ein Gemisch von 1,1'-Bi(tricyclo(4.1.0.0^{2,7})heptan)-7-carbonsäure-methyl-

ester (**43**), Diester **32d** und Edukt **8** erkennen. Durch $^1\text{H-NMR}$ -Integration ergab sich für die Produkte in der angegebenen Reihenfolge ein Verhältnis 7:1:4.5. Als Meßbanden dienten die Signale für 2'-H, 6'-H von **43** bei $\delta = 2.44$, 2-H/6-H und 2'-H/6'-H von **32d** bei $\delta = 3.31$ sowie 2-H/6-H, 2'-H/6'-H von **8** bei $\delta = 2.35$.

Das Rohprodukt wurde unter Stickstoffatmosphäre mehrmals mit insgesamt 50 ml Pentan digeriert, wodurch 465 mg (8%) ungelöstes **32d** abgetrennt werden konnten. Von den vereinigten Waschflüssigkeiten wurde das Lösungsmittel im Vak. entfernt und der Rückstand einer Kurzweg-Destillation bei 0.1 Torr unterworfen. Bei einer Bad-Temperatur von 90°C wurden 570 mg (14 %) **8** reisoliert. Bei $100\text{--}110^\circ\text{C}$ (Bad) gingen 1.10 g eines 1:1-Gemisches von **43** und **8** über. Versuche, dieses Gemisch durch fraktionierende Kristallisation aus Ether/Pentan (2:1) aufzutrennen, lieferten kein reines **43**. Der Destillations-Rückstand enthielt laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum als Hauptkomponente **43** neben wenig **32d** und Polymerem - **43** und **32d** konnten aber nicht weiter aufgetrennt werden.

43:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) $\delta = 1.00\text{--}1.74$ (m; 12 H, 3-H₂, 4-H, 5-H₂, 3'-H₂, 4'-H₂, 5'-H₂), 1.50 (t, J = 4 Hz; 1 H, 7'-H), 2.44 (m_C; 2 H, 2'-H, 6'-H), 3.15 (bs; 2 H, 2-H, 6-H), 3.54 (s; 3 H, CH₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 11.48$ (d; C-7'), 16.96 (s; C-1'), 20.51, 20.63, 20.75 (3t; C-3, C-4, C-5, C-3', C-4', C-5' in unbekannter Reihenfolge), 22.26 (s; C-1), 40.95 (d; C-2', C-6'), 41.89 (s; C-7), 46.46 (d; C-2, C-6), 51.40 (q; CH₃), 171.77 (s; CO).

MS (70 ev): m/e = 244 (M⁺).

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_2$

Ber. 244.14633

Gef. 244.150 (MS)

3.1.6. Basen-Variation bei der "Monometallierung" von **8** und silylierender Aufarbeitung

3.1.6.1. **8** und BuLi in Hexan

Unter Eiskühlung tropfte man 1.05 g (5.64 mmol) **8**, in 10 ml n-Hexan gelöst, zu 3.40 ml einer 1.5-molaren Lösung von BuLi in n-Hexan und ließ die Mischung 5 d bei Raumtemp. rühren. Dann ließ man zu der resultierenden bräunlichen, nur wenig trüben Lösung bei 0°C 550 mg (5.06 mmol) Trimethylchlorsilan in 5 ml Ether zutropfen. Nach 1 h wurde unter Stickstoffatmosphäre mit 10 ml 2N Natronlauge hydrolysiert, die Phasen getrennt und die wäßrige dreimal mit je 10 ml Ether ausgeschüttelt. Das ¹H-NMR-Spektrum des Rohprodukts, das aus den gesammelten organischen Anteilen nach Trocknung über Magnesiumsulfat und Abziehen der Lösungsmittel im Vak. erhalten wurde, enthielt keine Hinweise auf **41**.

3.1.6.2. **8** und BuLi/KO^tBu in Hexan

Zu einer Mischung von 0.80 g (4.30 mmol) **8** und 4.34 mg (3.87 mmol) KO^tBu in 10 ml n-Hexan tropfte man unter Eiskühlung 2.58 ml einer 1.5-molaren Lösung von BuLi in n-Hexan und ließ das Gemisch 24 h bei Raumtemp. rühren. Dann tropfte man bei 0°C 420 mg (3.87 mmol) Trimethylchlorsilan in 5 ml Ether zu und arbeitete nach einer h mit 30 ml 2N Natronlauge auf. Die Phasen wurden unter Stickstoffatmosphäre getrennt, die wäßrige dreimal mit je 10 ml Ether extrahiert, die vereinigten organischen Anteile über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen der Lösungsmittel im Vak. deutete das ¹H-NMR-Spektrum des Rohprodukts auf ein Gemisch von **41**, **34** und **8** hin. Durch ¹H-NMR-Integration wurde der Anteil an **41** im Gemisch - wie in 3.1.3. beschrieben - zu 60% bestimmt.

3.1.6.3. **8** und BuLi/TMEDA in Ether

Bei 0°C wurden 2.50 g (13.4 mmol) **8** in 5 ml Ether zu einer Lösung von 12.1 mmol BuLi und 1.40 g (12.1 mmol) TMEDA in 10 ml Ether getropft. Nach 24 h bei Raumtemp. wurde zu der entstandenen Suspension eine Lösung von 1.31 g (12.1 mmol) Trimethylchlorsilan in 10 ml Ether zutropft, der nach 1 h 20 ml 2N Natronlauge folgten. Nach Trennen der Phasen ex-

trahierte man die wäßrige dreimal mit je 20 ml Ether, trocknete die gesamten organischen Auszüge über Magnesiumsulfat und entfernte das Lösungsmittel im Vak. Das ^1H -NMR-Spektrum des Rückstands zeigte ein Gemisch von **41**, **34** und **8** an. Wie in 3.1.3. beschrieben, wurde der Anteil an **41** im Gemisch ^1H -NMR-spektroskopisch zu 20% bestimmt.

3.2. "Monofunktionalisierung" von Dianion **28**

Aus 1.05 g (5.65 mmol) **8** in 10 ml Ether und 11.3 mmol BuLi in 5 ml Ether stellte man nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 2.1. Dianion **28** her. Bei 0°C wurden zu der etherischen Suspension von **28** 614 mg (5.65 mmol) Trimethylchlorsilan in 5 ml Ether zugetropft. Nach 1 h wurden unter Stickstoffatmosphäre und Eiskühlung vorsichtig 25 ml 2N Natronlauge zugetropft, die Phasen getrennt und die wäßrige dreimal mit je 15 ml Ether ausgeschüttelt, die vereinigten organischen Anteile über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vak. fand man im ^1H -NMR-Spektrum des Rohprodukts wieder ein Gemisch aus **41**, **34** und **8**. Der Anteil an **41** im Gemisch betrug 65% (^1H -NMR-spektroskopisch bestimmt wie in 3.1.3.).

3.3. Über den Eliminierungs-Additions-Weg

3.3.1. Darstellung von **41**

Zu einer Mischung von 5.00 g (30.1 mmol) 1-Trimethylsilyltricyclo(4.1.0.0-2,7)heptan und 3.04 g (27.1 mmol) KO^tBu in 30 ml *n*-Hexan tropfte man unter Eiskühlung 18.1 ml einer 1.5-molaren Lösung von BuLi in *n*-Hexan und ließ das Gemisch 5 d bei Raumtemp. rühren. Bei 0°C wurden 1.75 g (13.5 mmol) **13** in 10 ml Ether zugegeben. Das Reaktionsgut wurde 5 d bei Raumtemp. gerührt, danach unter Eiskühlung und Stickstoffatmosphäre vorsichtig 20 ml 2N Natronlauge zugetropft, die Phasen getrennt und die wäßrige dreimal mit je 20 ml Ether extrahiert. Nach Trocknung der vereinigten organischen Auszüge über Magnesiumsulfat wurden die Lösungsmittel im Vak. entfernt und der Rückstand einer Kurzweg-Destillation bei 0.001 Torr unterworfen. Bis 50°C (Bad) fing man 3.65 g (73%) Trimethylsilyltricycloheptan auf und zog dann alle bis 110°C (Bad) flüchtigen Bestandteile in eine gekühlte Vorlage. Diese enthielt laut ^1H -NMR-Spektrum 500 mg eines 5:4-Gemisches von Edukt und **41**, das durch nochmalige, langsame Destillation

aufgetrennt werden konnte und bei 80°C 225 mg (7%) **41** lieferte.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.10 (t, J = 3.5 Hz; 1 H, 7'-H), 1.26 (bs; 12 H, 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂, 3'-H₂, 4'-H₂, 5'-H₂), 2.18 (bs; 2 H, 2-H, 6-H), 2.44 (m_C; 2-H, 2'-H, 6'-H).

3.3.2. Darstellung von **49**

Zu 36.0 g (333 mmol) 1-Methyltricyclo(4.1.0.0^{2,7})heptan in 60 ml Ether tropfte man unter Eiskühlung 333 mmol BuLi in 100 ml Ether. Nach 4 d wurde ausgefallenes Anion **47** durch Zugabe von THF aufgelöst. Zu dieser Lösung tropfte man bei 0°C langsam 21.5 g (167 mmol) **13** in 70 ml Ether und ließ die Reaktionsmischung 3 d bei Raumtemp. rühren. Die Hydrolyse erfolgte mit 100 ml 2N Natronlauge unter Eiskühlung und unter Stickstoffatmosphäre, die Phasen wurden getrennt und die wäßrige dreimal mit je 50 ml Ether ausgeschüttelt. Nach Trocknen der vereinigten organischen Extrakte über Magnesiumsulfat wurden die Lösungsmittel im Vak. entfernt und der Rückstand einer Kurzweg-Destillation bei 0.001 Torr unterworfen. Edukt wurde bei Raumtemp. in eine Kühlfalle gezogen; bei einer Badtemp. von 90°C gingen 10.4 g (31%) 7-Methyl-1,1'-bi(tricyclo(4.1.0.0^{2,7})heptan) (**49**) als fahlgelbliches Öl über, das an der Luft polymerisierte.

¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.30 (bs; 12 H, 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂, 3'-H₂, 4'-H₂, 5'-H₂), 1.35 (s; 3 H, CH₃), 2.08 (bs; 2 H, 2-H, 6-H), 2.35 (m_C; 2 H, 2'-H, 6'-H).

¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 9.75 (d; C-7'), 12.87 (q; CH₃), 17.39, 17.99, 18.90 (3s; C-1, C-7, C-1' in unbekannter Reihenfolge), 20.99 und 21.54 (2t; C-3, C-5 und C-3', C-5' oder umgekehrt), 21.17 (t; C-4, C-4'), 40.92 und 43.43 (2d; C-2, C-6 und C-2', C-6' oder umgekehrt).

MS (70 eV): m/e = 200 (M⁺, 38%), 185 (26), 157 (32), 143 (36), 131 (36), 129 (46), 117 (47), 115 (32), 105 (40), 93 (80), 91 (100), 81 (45), 79 (84), 77 (71), 67 (61), 55 (46), 53 (37).

C₁₅H₂₀

Ber. 200.1565

Gef. 200.155 (MS)

3.3.3. Darstellung von 50

Zu 14.3 g (84.1 mmol) 1-Phenyltricyclo(4.1.0.0^{2,7})heptan in 20 ml Ether tropfte man unter Eiskühlung 84.1 mmol BuLi in 40 ml Ether und ließ die Mischung 5 d bei Raumtemp. rühren. Zu der Suspension von Anion **48** ließ man bei 0°C 5.44 g (42.1 mmol) **13** in 25 ml Ether zutropfen. Nach 5 d bei Raumtemp. erfolgte die Hydrolyse bei 0°C mit 50 ml 2N Natronlauge unter Stickstoffatmosphäre, die Phasen wurden getrennt, die wäßrige dreimal mit je 20 ml Ether extrahiert. Nach Trocknen der gesammelten organischen Auszüge über Magnesiumsulfat entfernte man das Lösungsmittel im Vak. Der Rückstand wurde einer Kurzweg-Destillation unterworfen, die bei 60°C (Bad)/0.001 Torr Edukt erbrachte. Bei einer Badtemp. von 110°C erhielt man ein stark verunreinigtes 3:2-Gemisch von Edukt und 1-Phenyl-1,1'-bi(tricyclo(4.1.0.0^{2,7})heptan) (50). Die Ausbeute an **50** ergab sich ¹H-NMR-spektroskopisch zu etwa 5%. Als Meßbande diente das Signal bei $\delta = 2.95$ für die Flankenprotonen 2-H, 6-H von **50**. Eine Auftrennung des Gemisches gelang nicht.

¹H-NMR (C₆D₆): $\delta = 1.08$ (m_C; 1 H, 7'-H), 1.35 (bs; 12 H, 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂, 3'-H₂, 4'-H₂, 5'-H₂), 2.23 (m_C; 2 H 2'-H, 6'-H), 2.95 (bs; 2-H, 6-H).

4. Elektrophile Additionen an 7-mono- und 7,7'-disubstituierte 1,1'-Bi(tricyclo(4.1.0.0^{2,7})heptane)

4.1. Solvolysen disubstituierter Systeme

4.1.1. **33** und Methanol

486 mg (2.19 mmol) **33** wurden unter Stickstoffatmosphäre in 10 ml wasserfreiem Methanol gelöst und mit einem Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt. Nach 20 h bei Raumtemp. wurde die Reaktionsmischung mit 25 ml Ether und 5 ml 2N Natronlauge versetzt, die Phasen getrennt und die wäßrige fünfmal mit je 5 ml Ether ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Extrakte trocknete man über Magnesiumsulfat und zog die Lösungsmittel im Vak. ab. Der Rückstand wurde in wenig Ether aufgenommen und mehrere h bei -20°C ge-

halten. Es kristallisierten 350 mg (65%) { trans-6-(exo-7'-Methylbicyclo(3.1.1)-hept-6'-yliden)-exo-7-methylbicyclo(3.1.1)hept-endo-7-yl}-methylether (61a) als gelbe Blättchen vom Schmp. 81-83°C.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.03-2.23 (m; 12 H, 2-H₂, 3-H₂, 4-H₂, 2'-H₂, 3'-H₂, 4'-H₂), 1.14 (d, J = 6 Hz; 3 H, 7'-CH₃), 1.34 (s; 3 H, 7-CH₃), 1.64 (q, J = 6 Hz; 1 H, 7'-H), 2.36 (bs; 2 H, 1-H, 5-H), 2.58 (m_c; 2 H, 1'-H, 5'-H), 3.18 (s; 3 H, OCH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 17.200 (q; 7'-CH₃), 18.08 und 18.17 (2t; C-3 und C-3 oder umgekehrt), 20.66 (q; 7-CH₃), 25.78 und 32.26 (2t; C-2, C-4 und C-2', C-4'), 40.59 (d; C-7'), 47.37 und 48.98 (2d; C-1', C-5' und C-1, C-5), 50.61 (q; OCH₃), 73.97 (s; C-7), 126.24 (s; C-6'), 133.67 (s; C-6).

MS (70 eV): m/e = 246 (M⁺, 24%), 231 (14), 214 (44), 199 (40), 185 (44), 145 (33), 91 (40), 59 (100), 55 (33), 43 (47), 41 (40).

C₁₇H₂₆O

Ber. 246.19837

Gef. 246.200 (MS)

4.1.2. Versuch der Dichlorcarben-Addition an 61a

Zu einem Gemisch von 210 mg (0.854 mmol) **61a** und 140 mg (1.24 mmol) KO^tBu in 75 ml Pentan ließ man unter kräftigem Rühren und Eiskühlung 148 mg (1.24 mmol) Chloroform in 5 ml Pentan tropfen. Die Mischung wurde 16 Std. bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von 25 ml Wasser trennte man die organische Phase ab und extrahierte die wäßrige Schicht dreimal mit je 5 ml Pentan. Nach Trocknen der vereinigten organischen Auszüge über Magnesiumsulfat und Abziehen des Lösungsmittels blieben 215 mg Rohprodukt zurück. Sein ¹H-NMR- und Massenspektrum ließen unverbrauchtes **61a** erkennen; Anzeichen für ein Dichlorcarben-Addukt an **61a** gab es nicht. Der Schmelzpunkt des Materials war mit dem des Edukts nahezu identisch.

4.1.3. **33** und Eisessig

337 mg (1.57 mmol) **33** wurden unter Stickstoffatmosphäre in 10 ml wasserfreiem Eisessig gelöst und 20 h bei Raumtemp. aufbewahrt. Die Lösung wurde dann mit 20 ml Ether verdünnt und unter kräftigem Rühren und Eiskühlung mit 30 ml 2N Natronlauge versetzt. Die Phasen wurden getrennt und die etherische solange mit 2N Natronlauge gewaschen, bis die Waschflüssigkeit

neutral war. Die ursprüngliche wäßrige Schicht neutralisierte man mit 2N Natronlauge und extrahierte sie dreimal mit je 15 ml Ether. Die gesammelten etherischen Extrakte wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel im Vak. entfernt. Der feste Rückstand wurde bei 80-90°C (Bad)/0.001 Torr einer Sublimation unterworfen, die 195 mg (45%) farblose Kristalle von { trans-6-(exo-7'-Methylbicyclo (3.1.1) hept-6'-yliden)-exo-7-methylbicyclo(3.1.1) hept-endo-7-yl)-acetat (61b) mit einem Schmp. von 74-77°C lieferte.

IR (KBr): 2956, 2931, 2868, 1730, 1653, 1449, 1374, 1366, 1265, 1255, 1220, 1203, 1156, 1069, 1056, 1024, 885 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.03-2.29 (m; 13 H, 2-H₂, 3-H₂, 4-H₂, 2'-H₂, 3'-H₂, 4'-H₂, 7'-H), 1.11 (d, J = 6 Hz; 3 H, 7'-CH₃), 1.55 (s; 3 H, 7-CH₃), 2.08 (s; 3 H, OCOCH₃), 2.35 (m; 2 H, 1'-H, 5'-H), 2.83 (bs; 2 H, 1-H, 5-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 16.45 und 17.99 (2t; C-3 und C-3' oder umgekehrt), 18.11 (d; C-7'), 21.48 und 21.87 (2q; 7-CH₃ und 7'-CH₃ oder umgekehrt), 26.38 (t; C-2, C-4), 32.23 (t; C-2', C-4'), 40.47 (q; OCOCH₃), 47.43 (d; C-1', C-5'), 50.49 (d; C-1, C-5), 77.63 (s; C-7), 125.73 (s; C-6'), 135.03 (s; C-6), 170.07 (s; CO).

MS (70 eV): m/e = 274 (M⁺, 13%), 245 (8), 231 (40), 214 (90), 199 (50), 185 (73), 43 (100).

4.1.4. 32d und Methanol

4.1.4.1. Ohne zusätzliches Solvens

302 mg (1.00 mmol) **32d** wurden in 300 ml wasserfreiem Methanol gelöst und mit einem Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt. Die Lösung wurde 24 h bei Raumtemp. gehalten, bevor 10 ml 2N Natronlauge zugefügt und die Phasen getrennt wurden. Die wäßrige Phase extrahierte man dreimal mit je 10 ml Ether, trocknete die vereinigten organischen Auszüge über Magnesiumsulfat und entfernte die Lösungsmittel im Vak. Das ¹H-NMR-Spektrum des Rohprodukts deutete auf ein 2:2:1-Gemisch von { endo-7-Methoxy-trans-6,6'-bis(bicyclo (3.1.1) heptyliden) } -exo,syn-7,7'-dicarbonsäure-dimethylester (64a), { 6-(5'-Methoxybicyclo (4.1.0) hept-7'-yliden)-bicyclo(3.1.1) hept-exo-7-yl)-1'-dicarbonsäure-dimethylester (65a) und { 6-(7'-Methoxycyclohept-2'-en-1'-yliden)-bicyclo(3.1.1) hept-exo-7-yl)-2'-dicarbonsäure-dimethylester (66a).

Durch präparative Schichtchromatographie mit einem 20:1-Gemisch Methylenchlorid/Ether als Laufmittel ließen sich die Komponenten auftrennen. Es wurden 86,8 mg (26%) **64a** ($R_f = 0.68$) als farblose Kristalle vom Schmp. 113-115°C), 107 mg (32%) **65a** ($R_f = 0.47$) als gelbes, zähes Öl und 46,8 mg (14%) blaßgelbe Kristalle von **66a** ($R_f = 0.23$) mit einem Schmelzintervall von 63-72°C isoliert.

64a:

IR (KBr): 2954, 2858, 1731, 1700, 1653, 1462, 1442, 1271, 1254, 1214, 1208, 1175, 1081, 1073 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.42\text{-}2.19$ (m; 12 H, 2- H_2 , 3- H_2 , 4- H_2 , 2'- H_2 , 3'- H_2 , 4'- H_2), 2.40 (s; 1 H, 7'- CH_3), 3.06 (m_c ; 2 H, 1'-H, 5'-H), 3.20 (bs; 2 H, 1-H, 5-H), 3.22 (s; 3 H, OCH_3), 3.64 (s; 3 H, 7'- CO_2CH_3), 3.71 (s; 3 H, 7- CO_2CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 16.68$ und 16.94 (2t; C-3 und C-3'), 25.30 (t; C-2, C-4), 31.93 (t, C-2', C-4'), 45.39 (d; C-1', C-5'), 46.46 (d; C-1, C-5), 48.94 (d; C-7'), 51.54 und 51.89 (2q; 7- CO_2CH_3 und 7'- CO_2CH_3 oder umgekehrt), 53.00 (q; OCH_3), 79.34 (s; C-7), 121.25 (s; C-6'), 133.41 (s; C-6), 173.12 und 174.71 (2s; 7- CO_2CH_3 und 7'- CO_2CH_3 oder umgekehrt).

MS (70 ev): $m/e = 334$ (M^+ , 39%), 302 (31), 275 (98), 270 (66), 243 (100), 215 (36), 211 (46), 183 (61), 169 (35), 104 (33), 91 (49), 59 (31), 41 (33).

$\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{O}_5$

Ber. 334.17803

334.174 (MS)

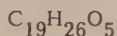
65a:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.00\text{-}2.61$ (m; 13 H, 2- H_2 , 3- H_2 , 4- H_2 , 2'- H_2 , 3'- H_2 , 4'- H_2 , 6'-H), 2.43 (s; 1 H, 7-H), 3.00-3.19 (m; 2 H, 1-H, 5-H), 3.33 (s; 3 H, OCH_3), 3.60 (bs; 6 H, CO_2CH_3), 4.08 (t, $J = 3$ Hz; 1 H, 5'-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 16.72$ (t; C-3), 20.20 (d; C-6'), 14.48, 20.71, 21.87 (3t; C-2', C-3', C-4' in unbekannter Reihenfolge), 31.55 (s; C-1'), 32.32, und 32.51 (2t; C-2 und C-4 oder umgekehrt), 46.32 und 47.18 (2d; C-1 und C-5 oder umgekehrt), 49.11 (d; C-7), 51.57 (q; CO_2CH_3), 56.99 (q; OCH_3), 73.94 (d; C-5'), 115.62 (s; C-7'), 132.92 (s; C-6), 172.16 und 174.50

(2s; 7-CO₂CH₃ und 1'-CO₂CH₃ oder umgekehrt).

MS (70 ev): m/e = 334 (M⁺, 32%), 303 (50), 302 (100), 287 (11), 275 (26), 243 (44), 235 (40), 211 (62), 205 (41), 183 (68), 115 (31), 91 (52), 77 (31), 59 (38), 41 (45).



Ber. 334.17803

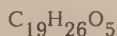
Gef. 334.174

66a:

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.00-2.68 (m; 12H, 2-H₂, 3-H₂, 4-H₂, 4'-H₂, 5'-H₂, 6'-H₂), 2.43 (s; 1 H, 7-H), 2.68-3.98 (m; 2 H, 1-H, 5-H), 3.34 (s; 3H, OCH₃), 3.63 (bs; 6H, CO₂CH₃), 3.81 (t, J = 6 Hz; 1H, 7'-H), 7.26 (t, J = 6 Hz; 1H, 3'-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 17.66 (t; C-3), 25.87, 29.48, 31.66, 32.12, 34.96 (5t; C-2, C-4, C-4', C-5', C-6' in unbekannter Reihenfolge), 46.78 und 45.19 (2d; C-1 und C-5 oder umgekehrt), 50.32 (d; C-7), 51.71 (q; CO₂-CH₃), 56.06 (q; OCH₃), 78.89 (d; C-7'), 122.76 (s; C-6), 143.65 (s; C-1'), 144.13 (d; C-3'), 145.75 (s; C-2'), 167.97 (s; 7-CO₂CH₃), 173.92 (s; 2'-CO₂-CH₃).

MS (70 ev): m/e = 334 (M⁺, 27%), 302 (47), 275 (90), 270 (62), 243 (100), 215 (39), 211 (59), 205 (44), 183 (80), 171 (40), 129 (44), 115 (36), 104 (36), 91 (93), 79 (35), 67 (32), 59 (38), 55 (39), 41 (46).



Ber. 334.17803

Gef. 334.174 (MS)

In einem zweiten Versuch wurden 302 mg (1.00 mmol) **32d** in 100 ml wasserfreiem Methanol suspendiert, auf 60°C erhitzt, zu der resultierenden Lösung ein Tropfen konz. Schwefelsäure gegeben und die Lösung 3 h bei 60°C gehalten. Nach der oben angegebenen Arbeitsweise erhielt man 286 mg Rohprodukt, das sich gemäß ¹H-NMR-Spektrum aus **64a**, **65a** und **66a** im Verhältnis 2:1:2 zusammensetzte. Auf eine Reinisolierung der Verbindungen wurde verzichtet.

4.1.4.2. Variation der Solvens-Polarität

Wurden 302 mg (1.00 mmol) **32d** in einem Gemisch von 40 ml wasserfreiem Ether und 40 ml wasserfreiem Methanol gelöst, mit einem Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt und 24 h bei Raumtemp. gehalten, zeigte das ^1H -NMR-Spektrum des Rohprodukts nach Aufarbeitung wie unter 4.1.4.1. ein 3:1:1-Gemisch von **64a**, **65a** und **66a** an. Die präparative Schichtchromatographie lieferte 143 mg (43%) **64a**, 47.5 mg (14%) **65a** und 39.0 mg (12%) **66a**.

302 mg (1.00 mmol) **32d** in einem Gemisch von 150 ml wasserfreiem Ether und 15 ml wasserfreiem Methanol mit einem Tropfen konz. Schwefelsäure lieferten nach Aufarbeitung wie in 4.1.4.1. laut ^1H -NMR-Spektrum des Rohprodukts **64a**, **65a** und **66a** im Verhältnis 1:2:1. Die präparative Schichtchromatographie erbrachte 68.4 mg (20%) **64a**, 135 mg (40%) **65a** sowie 70.8 mg (21%) **66a**.

4.1.4.3. Kontrollexperiment: **32d** und Natriummethanolat

302 mg (1.00 mmol) **32d** und 54.0 mg (1.00 mmol) Natriummethanolat wurden in 100 ml wasserfreiem Methanol suspendiert, auf 60°C erhitzt und die resultierende Lösung 5 h bei dieser Temp. gehalten. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vak. erhielt man das Edukt laut ^1H -NMR-Spektrum unverändert zurück.

4.1.5. **32d** und Eisessig

151 mg (0.500 mmol) **32d** wurden in 15 ml wasserfreiem Eisessig suspendiert und auf 60°C erhitzt. Die resultierende Lösung hielt man 3 h bei dieser Temp. und goß sie anschließend auf zerstoßenes Eis. Die organische Phase verdünnte man mit 25 ml Ether und verfuhr wie in 4.1.3.. Trocknen der vereinigten organischen Extrakte über Magnesiumsulfat und Abziehen des Lösungsmittels im Vak. lieferte 163 mg Rohprodukt. Die präparative Schichtchromatographie mit einem 1:1-Gemisch Ether/Pentan als Laufmittel lieferte 56.3 mg (31%) 6-(7'-Acetoxycyclohept-2'-en-1'-yliden)-bicyclo (3.1.1) hept-exo-7-yl}-2'-dicarbonsäure-dimethylester (**66b**) als gelbes Öl mit einem R_f -Wert von 0.45. Daneben fielen - je nach Ansatz - mindestens zwei weitere Verbindungen unbekannter Struktur an, die bei der Schichtchromatographie nur mäßig aufgetrennt wurden.

IR (Film): 2941, 2863, 1732, 1705, 1637, 1447, 1431, 1371, 1357, 1337, 1241, 1204, 1189, 1171, 1141, 1094, 1069, 1023, 970 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.12-2.60 (m; 12 H, 2- H_2 , 3- H_2 , 4- H_2 , 4'- H_2 , 5'- H_2 , 6'- H_2), 2.03 (s; 3 H, OCOCH_3), 2.40 (s; 1 H, 7-H), 2.75-3.01 und 3.39-3.60 (2m; 2 H, 1- H_2 und 5- H_2 oder umgekehrt), 3.66 (bs; 6 H, $\text{CO}_2\text{-CH}_3$), 5.24 (t, J = 6 Hz; 1 H, 7'-H), 7.04 (t, J = 6 Hz, 1 H, 3'-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 17.48 (t; C-3), 21.41 (q; OCOCH_3), 27.11, 28.26, 32.17, 32.74, 35.56 (5t; C-2, C-4, C-4', C-5', C-6' in unbekannter Reihenfolge), 46.74 und 46.92 (2d; C-1 und C-5 oder umgekehrt), 50.07 (d; C-6'), 51.58 und 51.67 (2q; 7- CO_2CH_3 und 2'- CO_2CH_3 oder umgekehrt), 75.51 (d; C-7'), 121.52 (s; C-6), 132.27 (s; C-1'), 143.99 (d; C-3'), 145.60 (s; C-2'), 167.59, 169.62, 173.98 (3s; 7- CO_2CH_3 , 2'- CO_2CH_3 , OCOCH_3 in unbekannter Reihenfolge).

MS (70 eV): m/e = 362 (M^+ , 19%), 331 (8), 320 (20), 302 (18), 288 (23), 262 (26), 159 (35), 131 (34), 96 (43), 91 (41), 79 (29), 43 (100), 41 (35).

In einem analogen Ansatz ließ man eine Lösung von 151 mg (0.500 mmol) **32d** in 100 ml wasserfreiem Eisessig 24 h bei Raumtemp. stehen. Nach Aufarbeitung wie oben ließ das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohprodukts nicht auf eine Reaktion von **32d** schließen.

4.2. Solvolysen monosubstituierter Systeme

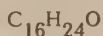
4.2.1. **49** und Methanol

800 mg (4.00 mmol) **49** wurden unter Stickstoffatmosphäre in 10 ml wasserfreiem Methanol gelöst, mit einem Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt und 20 h bei Raumtemp. stehengelassen. Nach Zugabe von 10 ml 2N Natronlauge wurden die Phasen getrennt, die wäßrige fünfmal mit je 10 ml Ether extrahiert und die vereinigten organischen Auszüge über Magnesiumsulfat getrocknet. Bei der Kurzweg-Destillation des Rohprodukts nach Entfernen der Lösungsmittel im Vak. fielen bei 95°C (Bad)/0.001 Torr 492 mg (53%) { trans-6-(Bicyclo (3.1.1) hept-6'-yliden)-exo-7-methylbicyclo (3.1.1) hept-endo-7-yl} -methylether (**79a**) als farbloses Öl an.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.10-2.46 (m; 13 H, 2- H_2 , 3- H_2 , 4- H_2 , 2'- H_2 , 3'- H_2 , 4'- H_2 , exo-7'-H), 1.33 (d, J = 8.5 Hz; 1 H, endo-7'-H), 1.33 (s; 3 H, CH_3), 2.60 (em; 2 H, 1'-H, 5'-H), 2.69-3.01 (m; 2 H, 1-H, 5-H), 3.18 (s; 3 H, OCH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 17.02 und 17.66 (2t, C-3 und C-3' oder umgekehrt), 20.69 (q; CH_3), 25.72 (t; C-2, C-4), 31.65 (t; C-2', C-4'), 32.80 (t; C-7'), 41.68 (d; C-1', C-5'), 48.98 (d; C-1, C-5), 50.58 (q; OCH_3), 74.00 (s; C-7), 122.64 (s; C-6'), 134.54 (s; C-6).

MS (70 ev): m/e = 232 (M^+ , 16%), 217 (18), 200 (41), 189 (18), 185 (55), 173 (33), 159 (27), 145 (40), 131 (49), 117 (37), 105 (39), 91 (65), 79 (30), 67 (37), 59 (100), 43 (85).



Ber. 232.18272

Gef. 232.184 (MS)

In einem NMR-Experiment löste man **49** in C_6D_6 und fügte wenig Methan-(D)ol zu. Durch $^1\text{H-NMR}$ -Integration wurde sichergestellt, daß Methan-(D)ol in mindestens äquimolarer Menge wie **49** vorlag. Etwa 10 min nach Zusatz eines Körnchens p-Toluolsulfonsäure war die Reaktion abgeschlossen und hatte zu { trans-6-(endo-7'-D)-Bicyclo(3.1.1)hept-6'-yiden)-exo-7-methylbicyclo(3.1.1)hept-endo-7-yl}-methylether (**79b**) geführt. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **79b** fehlte das Dublett bei δ = 1.33.

4.2.2. **49** und Eisessig

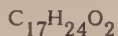
870 mg (4.35 mmol) **49** wurden unter Stickstoffatmosphäre in 10 ml wasserfreiem Eisessig gelöst. Nach 15 h bei Raumtemp. erfolgte die Aufarbeitung wie in 4.1.3.. Das $^1\text{H-NMR}$ des Rohprodukts nach Entfernen des Lösungsmittels zeigte als einzig definierte Verbindung { trans-6-Bicyclo(3.1.1)hept-6'-yiden)-exo-7-methylbicyclo(3.1.1)hept-endo-7-yl}-acetat (**79c**) an. Eine Kurzweg-Destillation lieferte bei $90^\circ\text{C}/0.001$ Torr 351 mg (31%) **79c** als braunes Öl.

IR (KBr): 2938, 2857, 1738, 1467, 1448, 1370, 1260, 1249, 1219, 1148, 1138, 1088, 1057, 1039, 1016, 925, 888, 865, 734 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.10-2.41 (m; 13 H, 2- H_2 , 3- H_2 , 4- H_2 , 2'- H_2 , 3'- H_2 , 4'- H_2 , exo-7'-H), 1.36 (d, J = 8 Hz; 1 H, endo-7'-H), 1.58 (s; 3 H, CH_3), 2.03 (s; 3 H, OCOCH_3), 2.83 (m; 4 H, 1-H, 5-H, 1'-H, 5'-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 16.30 und 17.60 (2t; C-3 und C-3' oder umgekehrt), 21.48 und 21.93 (2q; CH₃ und OCOCH₃ oder umgekehrt), 26.32 (t; C-2, C-4), 31.68 (t; C-2', C-4'), 32.65 (t; C-7'), 41.71 (d; C-1', C-5'), 50.49 (d; C-1, C-5), 77.66 (s; C-7), 122.19 (s; C-6'), 135.85 (s; C-6), 170.04 (s; CO).

MS (20 eV): m/e = 260 (M⁺, 9%), 217 (45), 200 (100), 185 (85), 175 (37), 171 (37), 157 (39), 143 (42), 131 (33), 70 (38), 57 (61), 43 (45).



260.17764

Gef. 260.175 (MS)

4.2.3. 43 und Methanol

236 mg eines 1:1-Gemisches von **43** und **8** (0.535 mmol **43** entsprechend) wurden unter Stickstoffatmosphäre in 20 ml wasserfreiem Methanol gelöst, mit einem Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt und 8 h bei Raumtemp. belassen. Nach Zugabe von 10 ml 2N Natronlauge wurden die Phasen getrennt, die wäßrige dreimal mit je 10 ml Ether ausgeschüttelt und die vereinigten etherischen Extrakte über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abziehen der Lösungsmittel erhielt man ein Rohprodukt, dessen ¹H-NMR-Spektrum auf ein komplexes Gemisch hinwies. Für eine Auftrennung durch präparative Schichtchromatographie fand sich kein geeignetes Laufmittel.

4.2.4. 43 und Eisessig

196 mg eines 1:1-Gemisches von **43** und **8** (0.456 mmol **43** entsprechend) in 10 ml wasserfreiem Eisessig lieferte nach Aufarbeitung wie in 4.1.3. laut ¹H-NMR-Spektrum ein komplexes Produktgemisch. Eine Auftrennung durch präparative Schichtchromatographie mangelte an einem geeigneten Laufmittel.

5. Versuche zur Darstellung von Bis(n.1.1)propellanen

5.1. 32d und wasserfreies Hydrazin

3,02 g (10,0 mmol) **32d** wurden in 500 ml wasserfreiem Ether gelöst. Man erwärmte die Lösung bis zum Sieden und tropfte unter kräftigem Rühren 320 mg (10,0 mmol) wasserfreies Hydrazin zu. Nach 5 h bei 36°C gab man vorsichtig unter kräftigem Rühren 5 ml Wasser zu und trennte die Phasen. Nach Trocknen der organischen Phase über Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel im Vak. abgezogen. Das ¹H-NMR-Spektrum des Rückstands wies ausschließlich auf unverbrauchtes Edukt hin.

5.2. 2,2,4,4-Tetramethyl-3-oxa-2,4-disilaheptacyclo(10.5.0.0^{1,13}.0^{5,10}.0^{5,11}.-0^{6,11}.0^{12,17})heptadecan (104)

5.2.1. Durch Hydrolyse von 36

5.2.1.1. Mit 2N Natronlauge

Man ließ zu 250 ml 2N Natronlauge unter kräftigem Rühren 2,74 g (7,41 mmol) **36** in 250 ml wasserfreiem Ether im Verlauf von 3 h bei Raumtemp. zutropfen. 30 min nach Ende des Zutropfens wurden die Phasen getrennt, die wäßrige dreimal mit je 25 ml Ether ausgeschüttelt und die vereinigten etherischen Auszüge über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vak. wurden alle bis 130°C (Bad) bei 10⁻⁴ Torr flüchtigen Bestandteile in eine Kühlfalle gezogen. Das Kondensat wurde in Pentan aufgenommen, aus dem nach 48 h bei -20°C 175 mg (7%) 11,14-Dihydroxy-3,3,5,5-tetramethyl-4-oxa-3,5-disilapentacyclo(11.4.1.0.0^{7,12})heptadecan (106) als farblose Kristalle vom Schmp. 173-175°C (Zers.) anfielen.

IR (KBr): 3700-3100, 2988, 2955, 2945, 1248, 1207, 1107, 1090, 1069, 1027, 986, 913, 856, 843, 822, 774, 646, 441 cm⁻¹.

¹H-NMR (C₆D₆): δ = 0,25 und 0,31 (2s; 12 H, Si(CH₃)₃), 0,94-2,27 (m; 18 H, 1-H, 2-H, 6-H, 7-H, 8-H₂, 9-H₂, 10-H₂, 11-OH, 14-OH, 15-H₂, 16-H₂, 17-H₂), 4,19 (t, J = 3 Hz; 2 H, 11-H, 14-H).

¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 0,06 und 1,64 (2q; Si(CH₃)₂), 13,99 (d; C-2,

C-6, 14.87, 22.23, 28.59 (3t; C-8, C-9, C-10, C-15, C-16, C-17 in unbekannter Reihenfolge), 18.29 (d; C-1, C-7), 29.11 (s; C-12, C-13), 68.54 (d; C-11, C-14).

MS (70 eV): m/e = 352 (M^+ , 11%), 334 (22), 316 (22), 266 (54), 251 (33), 167 (91), 149 (35), 133 (100), 75 (67), 44 (71).

$C_{18}H_{32}O_3Si_2$ Ber. 352.1890 Gef. 352.190 (MS)

5.2.1.2. Mit 2N Ammoniak

1.20 g (3.24 mmol) **36** in 200 ml Ether wurden zu einer kräftig gerührten 2N Ammoniak-Lösung bei Raumtemp. im Verlauf von 2 h zugetropft. 30 min nach Ende der Zugabe wurden die Phasen getrennt und die wäßrige dreimal mit je 25 ml Ether ausgeschüttelt. Nach Trocknen der vereinigten organischen Extrakte über Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel im Vak. abgezogen; zurück blieben 1.15 mg farbloses Rohprodukt. Das 1H -NMR-Spektrum zeigte **104** im 3:1-Gemisch mit einer zweiten Verbindung, bei der es sich um Azapropellan **105** handeln könnte. Der Versuch, die beiden Komponenten durch fraktionierende Kristallisation zu trennen, lieferte 940 mg desselben Gemisches zurück. Der Schmp. lag bei 126-129 $^{\circ}C$.

104:

1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 0.20 (s; 12 H, $Si(CH_3)_3$), 1.36 (bs; 12 H, 7- H_2 , 8- H_2 , 9- H_2 , 14- H_2 , 15- H_2 , 16- H_2), 2.35 (bs; 4 H, 6-H, 10-H, 13-H, 17-H).

^{13}C -NMR ((D_6) -Aceton): δ = -1.02 ($Si(CH_3)_2$), 8.07 (s; C-1, C-5), 20.49 (t; C-8, C-15), 20.58 (t; C-7, C-9, C-14, C-16), 27.88 (s; C-11, C-12), 40.33 (d; C-6, C-10, C-13, C-17).

MS (70 eV): m/e = 316 (M^+ , 63%), 301 (20), 182 (22), 133 (100), 119 (44), 73 (49).

$C_{18}H_{28}OSi_2$ Ber. 316.16787 Gef. 316.169 (MS)

5.2.2. 104 und Thiophenol

180 mg (0.570 mmol) **104** wurden in Ether gelöst und mit wenigen Tropfen Thiophenol versetzt. Nach Vereinigen der Edukte ließ man für kurze Zeit Sauerstoff durch die Lösung blubbern und die Mischung 5 h bei Raumtemp. rühren. Nach Zugabe von 25 ml 2N Natronlauge rührte man die Emulsion 15 min lang kräftig und trennte die Phasen. Die wäßrige wurde dreimal mit je 10 ml Ether extrahiert und die gesammelten organischen Anteile über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels blieben 170 mg eines farblosen Rohprodukts zurück, dessen ^1H -NMR-Spektrum mit dem des Edukts **104** identisch war.

5.2.3. 28 und Bis(chlordimethylsilyl)siloxan

Das gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift 2.1. aus 4.20 g (22.5 mmol) **8** und 45.0 mmol BuLi hergestellte Dianion **28** wurde durch Zugabe von THF in Lösung gebracht und zur gleichen Zeit wie eine Lösung von 4.58 g (22.5 mmol) 1,3-Dichlortetramethylidisiloxan in 50 ml Ether unter kräftigem Rühren in einen eisgekühlten Dreihalskolben getropft, der mit 250 ml Ether beschickt war. Man ließ die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemp. kommen; im Zuge der Reaktion entstandenes Lithiumchlorid ließ man absitzen und dekantierte die klare Lösung unter Stickstoffatmosphäre ab. Die Lösungsmittel wurden im Vak. entfernt. Aus dem zähen Rohprodukt zog man alle bis 150°C (Bad)/ 10^{-5} Torr flüchtigen Anteile in eine gekühlte Vorlage. Das Kondensat lieferte aus Pentan nach 2 d bei -20°C 1.30 g (29%) Edukt **8** zurück. Eine Kurzweg-Destillation des Rückstands aus der Mutterlauge nach Abziehen des Solvens blieb erfolglos, das ^1H -NMR-Spektrum stellte aber sicher, daß **104** nicht entstanden war.

5.3. 35 und Natriumamid

In 200 ml flüssigem Ammoniak löste man bei -78°C 215 mg (9.35 mmol) in winzige Stückchen geschnittenes Natrium und tropfte bei derselben Temp. unter kräftigem Rühren eine Lösung von 1.09 g (3.61 mmol) **35** in 25 ml Ether. Man ließ die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemp. kommen und den Ammoniak abdampfen. Unter Eiskühlung und kräftigem Rühren wurden sehr vorsichtig 10 ml Wasser zugetropft und 30 ml Ether zugegeben. Die Phasen

wurden getrennt und die wäßrige dreimal mit je 15 ml Ether extrahiert, die organischen Anteile über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels blieben 943 mg einer farblosen, viskosen Masse zurück, die einer Flash-Destillation bei 110°C (Bad)/10⁻⁵ Torr unterworfen wurde. Anschließend versuchte man, die flüchtigen Bestandteile durch Kurzweg-Destillation bei 0.001 Torr aufzutrennen. Bei 110°C (Bad) erhielt man ca. 10 mg einer farblosen Flüssigkeit, deren ¹H-NMR-Spektrum auf 2,4-Tetramethyl-3-aza-2,4-disilaheptacyclo (10.5.0.0^{1,13}.0^{5,10}.0^{5,11}.0^{6,11}.0^{12,17}) heptadecan (105) hindeuten könnte. Die übrigen Fraktionen (zwischen 60°C (Bad) und 100°C (Bad)) bestanden aus Mischungen verschiedener Zusammensetzung von Edukt **35**, **104** und Produkt "**105**".

Vermutliche Zuordnung von **105**:

¹H-NMR (C₆D₆): δ = 0.13-0.25 (m; 6 H, Si(CH₃)₂), 0.30 (m; 6 H, Si(CH₃)₂), 1.35 (bs; 12 H, 7-H₂, 8-H₂, 9-H₂, 14-H₂, 15-H₂, 16-H₂), 1.58 (s; 1 H, NH), 2.33 und 2.45 (2bs; 4 H, 6-H, 13-H und 10-H, 17-H oder umgekehrt).

MS (70 eV): m/e = 315 (M⁺).

In einem zweiten Versuch wurden 2.50 g (8.28 mmol) **35** in 50 ml wasserfreiem Ether nach der obigen Arbeitsweise mit 190 mg (8.27 mmol) Natrium in 50 ml flüssigem Ammoniak zur Reaktion gebracht. Nach Abdampfen des Ammoniaks wurde die zurückbleibende trübe Lösung unter Stickstoffatmosphäre filtriert und das klare Filtrat im Vak. vom Solvens befreit. Bereits das ¹H-NMR-Spektrum des Rohprodukts ließ - im Gegensatz zu oben - die Resonanzen des Materials erkennen, bei dem es sich um **105** handeln könnte; der Anteil an Oxa-propellan **104** war zurückgegangen. Aus den bei 110°C (Bad)/10⁻⁵ Torr flüchtigen Anteilen versuchte man, aus verschiedenen Lösungsmitteln Kristalle zu erhalten; jedoch ohne Erfolg: das Gemisch veränderte sich allmählich - die Signale von "**105**" verschwanden im ¹H-NMR-Spektrum.

5.3. 2,2,3,3-Tetramethyl-2,3-disilaheptacyclo(9.5.0.0^{1,2}.0^{4,9}.0^{4,10}.0^{5,10}.-0^{11,16})hexadecan (114)

5.3.1. 36 und Lithium/Naphthalin

Eine Mischung von 80.9 mg (11.6 mmol) Lithium und 740 mg (5.78 mmol) Naphthalin in 100 ml wasserfreiem THF ließ man eine h unter Stickstoffatmosphäre bei Raumtemp. rühren¹⁶⁴⁾. Zu der resultierenden dunkelblauen Lösung tropfte man unter Eiskühlung eine Lösung von 2.14 g (5.78 mmol) **36** in 20 ml Ether. Nach Entfernen des Eisbads ließ man den Ansatz 3 h rühren und zog dann die Lösungsmittel im Vak. ab. Der Rückstand wurde unter Schutzgas mit 25 ml wasserfreiem n-Hexan digeriert, der Niederschlag abgerrittet und das Solvens im Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde bei 115°C (Bad)/10⁻⁵ Torr einer Flash-Destillation unterworfen und das Kondensat in wasserfreiem THF aufgenommen. Nach 24 h bei -20°C war hauptsächlich Naphthalin auskristallisiert, das abgetrennt wurde. Die Mutterlauge lieferte nach Abziehen des Lösungsmittels im Vak. einen farblosen Rückstand, der sich gemäß ¹H-NMR-Spektrum aus **114** und Naphthalin im Verhältnis 1:1 zusammensetzte. Die Ausbeute an **114** (¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt; als Meßbande diente das Signal für die Flankenprotonen 5-H/9-H und 12-H/16-H bei $\delta = 2.43$) betrug etwa 12%. An der Luft wurde **114** zu **104** oxidiert.

¹H-NMR (C₆D₆): $\delta = 0.32$ (s; 12 H, Si(CH₃)₂), 1.36 (bs; 12 H, 6-H₂, 7-H₂, 8-H₂, 13-H₂, 14-H₂, 15-H₂), 2.43 (bs; 4 H, 5-H, 9-H, 12-H, 16-H).

¹³C-NMR (C₆D₆): $\delta = 2.06$ (q; Si(CH₃)₂), 13.33 (s; C-1, C-4), 21.05 (t; C-6, C-8, C-13, C-15), 21.32 (t; C-7, C-14), 29.68 (s; C-10, C-11), 45.25 (d; C-5, C-9, C-12, C-16).

MS (70 eV): identisch mit dem von **104**.

5.3.2. Elektrolyse von 35

520 mg (1.72 mmol) **35** und 500 mg (1.80 mmol) Tetra-n-butylammoniumchlorid wurden in 100 ml wasserfreiem Dimethylformamid gelöst und zwischen einer Platin-Spirale als Kathode und einem Platin-Netz als Anode 4 h bei Raumtemp., einer Spannung von 25 V und einer Stromstärke von 80 mA elektrolisiert. Die so erhaltene Lösung wurde bei 60°C (Bad)/0.001 Torr vom Sol-

vens befreit. Das Rohprodukt zeigte im ^1H -NMR-Spektrum **114** und Edukt **35** im Verhältnis 2:1 sowie Polymeres. Das Massenspektrum wies neben den Signalen von **35** wieder das Zerfallsmuster von **104** auf. Wegen der praktisch nicht differierenden Massen von **114** und **35** wurde eine destillative Auftrennung des Gemisches nicht angängig.

5.3.3. Photolyse von **35** in Anwesenheit von Quecksilber

Ließ man 1,50 g (4,97 mmol) **35** in 200 ml wasserfreiem Cyclohexan unter Zusatz eines Tropfens Quecksilber 5 d bei Raumtemp. unter Stickstoffatmosphäre bestrahlen und entfernte anschließend das Solvens im Vak., fand man im ^1H -NMR-Spektrum des Rohprodukts ausschließlich die Signale von Edukt **35**.

5.4. 2,2-Dimethyl-2-silaheptacyclo(8.5.0.0^{1,11}.0^{3,8}.0^{3,9}.0^{4,9}.0^{10,15})pentadecan (**100**)

Das aus 4,12 g (22,2 mmol) **8** in 20 ml Ether und 38,6 mmol BuLi in 20 ml Ether nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 2.1. bereitete Dianion **28** wurde durch Zugabe von THF in Lösung gebracht und gleichzeitig mit einer Lösung von 2,47 g (19,3 mmol) Dichlordimethylsilan in 50 ml Ether im Verlauf von 30 min in einen eisgekühlten Dreihalskolben getropft, der mit 250 ml Ether beschickt war. Man ließ die Reaktionsmischung allmählich auf Raumtemp. auftauen und dann ausgefallenes Lithiumchlorid absitzen. Die überstehende klare Lösung wurde unter Stickstoffatmosphäre dekantiert und im Vak. vom Solvens befreit. Das Rohmaterial wurde mit 100 ml *n*-Hexan digeriert, die klare Lösung abgegossen und das Lösungsmittel im Vak. abgezogen. Der verbleibende Rückstand wurde einer Flash-Destillation bei 115°C (Bad)/10⁻⁵ Torr unterworfen. Aus den flüchtigen Anteilen zog man Edukt **8** weitestgehend bei 10⁻⁵ Torr in einem 45°C-Bad ab. Aus dem ^1H -NMR-Spektrum des Rückstands ließen sich durch Maschinenintegration (als Meßbande diente das Signal für die Flankenprotonen 4-H/8-H und 11-H/15-H bei δ = 3,45 von **100**) 234 mg (5%) **100** bestimmen.

^1H -NMR (C_6D_6)^{54):} δ = 0,20 (s; 6 H, Si(CH₃)₂), 1,31 (bs; 12 H, 5-H₂, 6-H₂, 7-H₂, 12-H₂, 13-H₂, 14-H₂), 3,45 (bs; 4 H, 4-H, 8-H, 11-H, 15-H).

5.5. 2,2-Dimethyl-2-stannaheptacyclo(8.5.0.0^{1,11}.0^{3,8}.0^{3,9}.0^{4,9}.0^{10,15})pentadecan (101)

Aus 13.3 g (17.8 mmol) **8** in 10 ml Ether und 35.6 mmol BuLi in 50 ml Ether stellte man nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 2.1. Dianion **28** her. Nach Zugabe von THF ließ man die resultierende Lösung zur gleichen Zeit mit einer Lösung von 3.90 g (17.8 mmol) Dimethylzinndichlorid in 40 ml THF im Verlauf von 30 min in eine eisgekühlte Vorlage mit 200 ml Ether tropfen. Nach Entfernen des Eisbads wurde der entstandene Niederschlag unter Stickstoffatmosphäre abgefrittet, die Mutterlauge zuerst im Vak., dann bei 0.001 Torr von den Solvenzien befreit. Der verbleibende Rückstand wurde mit 30 ml *n*-Hexan digeriert, die Lösung abdekantiert. Aus ihr erhielt man nach Einengen im Vak. 50 mg (<1%) blaßgelbliche Kristalle von **101**. - Für die Aufnahme eines ¹³C-NMR-Spektrums war **101** in den handelsüblichen Lösungsmitteln nicht ausreichend löslich.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.52 (bs; 6 H, Sn(CH₃)₂), 1.59 (bs; 12 H, 5-H₂, 6-H₂, 7-H₂, 12-H₂, 13-H₂, 14-H₂), 2.66 (bs; 4 H, 4-H, 8-H, 11-H, 15-H).

MS (20 eV): m/e = 335, 333, 331 (M⁺, 20, 14, 3%), 319, 317, 315 (10, 7, 5), 229 (87), 186 (86), 57 (100), 43 (53).

6. Experimente an 1,1':7',1''-Ter(tricyclo(4.1.0.0^{2,7})heptan) (11)

6.1. **11** und Methanol

220 mg (0.791 mmol) **11** wurden in einem Gemisch aus 40 ml wasserfreiem Ether und 30 ml wasserfreiem Methanol gelöst und die Lösung bei Raumtemp. mit einem Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt. Nach 24 h gab man 5 ml 2N Natronlauge zu, rührte die Mischung kräftig und trennte die Phasen. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat entfernte man die Lösungsmittel im Vak. Zurück blieben 185 mg (75%) gelber Kristalle, die laut ¹³C-NMR-Spektrum ein 4:2:1-Gemisch der drei Isomeren **A**, **B** und **C** aus der Reihe der "Trinor-pinylliden"-methylether **127a-129a** darstellten und einen Schmp. von 83-94°C besaßen. Eine fraktionierende Kristallisation aus Pentan schlug fehl.

A:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.36$ (d, $J = 9$ Hz; 1 H, endo-7''-H), 1.00-2.25 (m; 19 H, 2-H₂, 3-H₂, 4-H₂, 2'-H₂, 3'-H₂, 4'-H₂, 2''-H₂, 3''-H₂, 4''-H₂, exo-7''-H), 2.58-3.00 (m; 4 H, 1-H, 5-H, 1''-H, 5''-H), 3.15 (bs; 2 H, 1'-H, 5'-H), 3.26 (s; 3 H, CH₃), 3.53 (t, $J = 6$ Hz; 1 H, 7-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 17.51$ (t; C-3, C-3''), 24.29 (t; C-3'), 31.68 (t; C-2, C-4, C-2'', C-4''), 32.65 (t; C-7''), 33.98 (t; C-2', C-4'), 41.47 (d; C-1'', C-5''), 44.95 (d; C-1, C-5), 47.74 (d; C-1', C-5'), 55.43 (q; CH₃), 73.48 (d; C-7), 118.76 (s; C-6''), 125.28 (s; C-7'), 128.91 (s; C-6'), 132.67 (s; C-6).

B:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **A** und **B** sind offenbar deckungsgleich.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 18.36$ (t; C-3, C-3''), 25.23 (t; C-3'), 33.08 (t; C-2, C-4, C-2'', C-4''), 33.29 (t; C-7''), 35.47 (t; C-2', C-4'), 41.71 (d; C-1'', C-5''), 45.13 (d; C-1, C-5), 47.68 (d; C-1', C-5'), 55.43 (q; CH₃), 73.66 (d; C-7), 119.82 (s; C-6''), 126.18 (s; C-7'), 128.91 (s; C-6'), 134.02 (s; C-6).

C:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **A**, **B** und **C** sind offenbar deckungsgleich.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) (Zuordnung unsicher): $\delta = 17.72$ (t; C-3, C-3''), 24.29 (t; C-3'), 31.56 (t; C-2, C-4, C-2'', C-4''), 33.29 (t; C-7''), 35.29 (t; C-2', C-4'), 41.71 (d; C-1'', C-5''), 45.13 (d; C-1, C-5), 47.68 (d; C-1', C-5'), 55.43 (q; CH₃), 73.48 (d; C-7), 118.94 (s; C-6''), 126.18 (s; C-7'), 130.12 (s; C-6'), 133.51 (s; C-6).

6.2. 11 und Eisessig

230 mg (0.827 mmol) **11** wurden in einer Mischung von 10 ml wasserfreiem Pentan und 5 ml wasserfreier Essigsäure gelöst und die Lösung 2 h bei Raumtemp. gehalten. Danach wurde die Lösung mit 50 ml Ether verdünnt und unter Eiskühlung mit 50 ml 2N Natronlauge versetzt; man trennte die Phasen, extrahierte die wäßrige dreimal mit je 5 ml Ether und trocknete die vereinigten organischen Auszüge über Magnesiumsulfat. Nach Abziehen der Lösungsmittel blieben 170 mg (61%) farblose Kristalle mit einem Schmp. von 86-95°C zurück. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigte ein 4:2:1-Gemisch der drei Isomeren **A'**, **B'** und **C'** aus der Reihe der "Trinorpinyliden"-acetate **127b-129b** an. Eine fraktionierende Kristallisation aus Ether oder Pentan gelang nicht.

A':

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.35 (d, J = 9 Hz; 1 H, endo-7''-H), 1.08-2.60 (m; 19 H, 2-H₂, 3-H₂, 4-H₂, 2'-H₂, 3'-H₂, 4'-H₂, 2''-H₂, 3''-H₂, 4''-H₂, exo-7''-H), 2.06 (s; 3 H, CH₃), 2.55-2.90 (m; 2 H, 1''-H, 5''-H), 2.90-3.10 (m; 2 H, 1-H, 5-H), 3.18 (bs; 2 H, 1'-H, 5'-H), 4.69 (t, J = 6 Hz; 1 H, 7-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 17.51 (t; C-3, C-3''), 20.99 (q; CH₃), 24.84 (t; C-3'), 31.68 (t; C-2, C-4, C-2'', C-4''), 32.62 (t; C-7''), 33.98 (t; C-2', C-4'), 41.47 (d; C-1'', C-5''), 45.62 (C-1, C-5), 47.80 (d; C-1', C-5'), 67.79 (d; C-7), 117.92 (s; C-6''), 125.03 (s; C-7'), 129.12 (s; C-6'), 133.57 (s; C-6), 170.71 (s; CO).

B':

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): Im Gemisch **A'/B'/C'** ist das Signal für das exo-7-H leicht zu höherem Feld verschoben δ = 4.67. Alle übrigen Signale sind offenbar deckungsgleich mit denen von **A'** und **C'**.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 18.23 (t; C-3, C-3'), 21.54 (q; CH₃), 25.72 (t; C-3'), 33.08 (t; C-2, C-4, C-2'', C-4''), 33.32 (t; C-7''), 33.35 (t; C-2', C-4'), 41.68 (d; C-1'', C-5''), 45.80 (d; C-1, C-5), 47.80 (d; C-1', C-5'), 68.03 (d; C-7), 118.79 (s; C-6''), 125.61 (s; C-7'), 129.24 (s; C-6'), 134.88 (s; C-6), 170.71 (s; CO).

C':

¹H-NMR (CDCl₃): Im Gemisch **A'/B'/C'** ist das Signal für das *exo*-7-H leicht zu höherem Feld verschoben $\delta = 4.67$. Alle übrigen Signale sind offenbar deckungsgleich mit denen von **A'** und **B'**.

¹³C-NMR (CDCl₃) (Zuordnung unsicher): $\delta = 18.36$ (t; C-3, C-3'), 21.35 (q; CH₃), 25.72 (t; C-3'), 31.56 (t; C-2, C-4, C-2', C-4'), 32.62 (t; C-7''), 35.35 (t; C-2', C-4'), 41.77 (d; C-1', C-5'), 45.80 (C-1, C-5), 47.80 (C-1', C-5'), 67.79 (d; C-7), 118.79 (s; C-6''), 125.61 (C-7'), 129.12 (s; C-6'), 133.90 (s; C-6).

6.3. 11 und Thiophenol

210 mg (0.755 mmol) **11** wurden in 20 ml wasserfreiem Ether gelöst und 0.8 ml (7.84 mmol) Thiophenol zugegeben. Nach 18stdg. Rühren bei Raumtemp. setzte man dem Reaktionsgemisch 25 ml 2N Natronlauge zu und ließ es noch 15 min kräftig rühren. Die etherische Phase wurde abgetrennt und nach Verdünnen mit 30 ml Ether dreimal mit je 10 ml 2N Natronlauge ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Extrakte ließ man über Magnesiumsulfat trocknen und befreite sie im Vak. vom Solvens. Niedersiedende Bestandteile wurden bis 130°C (Bad)/0.001 Torr abgetrennt und der Rückstand in einem 1:1-Gemisch Toluol/Pentan zur Kristallisation gebracht. Man erhielt 205 mg (70%) farblose Kristalle mit einem Schmp. 121-132°C, deren ¹³C-NMR-Spektrum auf ein 5:2:1-Gemisch der drei Isomeren **A''**, **B''** und **C''** aus der Reihe der "Trinorpinyliden"-phenylthioether **127c-129c** hinwies.

A'':

¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.30$ (d, J = 9 Hz; 1 H, *endo*-7''-H), 1.25-2.55 (m; 19 H, 2-H₂, 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂, 2'-H₂, 3'-H₂, 4'-H₂, 2''-H₂, 3''-H₂, 4''-H₂, *exo*-7''-H), 2.55-2.90 (m; 2 H, 1''-H, 5''-H), 2.90-3.10 (m; 2 H, 1-H, 5-H), 3.20 (bs; 2 H, 1'-H, 5'-H), 3.75 (t, J = 6 Hz; 1 H, 7-H), 6.83-7.58 (m; 5 H, Aromaten-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 16.93$ und 18.33 (2t; C-3 und C-3'' oder umgekehrt), 25.93 (t; C-3'), 32.62 (t; C-2, C-4, C-2'', C-4''), 33.23 (t; C-7''), 35.22 (t; C-2', C-4'), 41.74 (d; C-1'', C-5''), 46.07 (C-1, C-5), 47.46 (d;

C-1', C-5'), 48.49 (d; C-7), 122.49 (s; C-6''), 126.18 (s; C-7'), 130.39 (s; C-6'), 131.18 (s; C-6), 125.46 (d; Aromaten-C), 128.73, 129.18 (doppelte Intensität) (2d; Aromaten-C), 137.39 (s; Aromaten-C).

B'':

¹H-NMR (CDCl₃): Im Gemisch A''/B''/C'' ist das Signal für das exo-7-H leicht zu höherem Feld verschoben $\delta = 3.73$. Alle übrigen Signale sind offenbar deckungsgleich mit denen von A'' und B''.

¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 16.72$ und 17.63 (2t; C-3 und C-3'' oder umgekehrt), 26.87 (t; C-3'), 31.65 (C-2, C-4, C-2'', C-4''), 33.08 (t; C-7''), 33.95 (t; C-2', C-4'), 41.44 (C-1'', C-5''), 45.86 (C-1, C-5), 47.46 (C-1', C-5'), 48.40 (d; C-7), 122.37 (s; C-6''), 125.00 (s; C-7'), 130.39 (s; C-6'), 131.91 (s; C-6), 125.46 (d; Aromaten-C), 128.73, 129.18 (doppelte Intensität) (2d; Aromaten-C), 137.39 (s; Aromaten-C).

C'':

¹H-NMR (CDCl₃): Im Gemisch A''/B''/C'' ist das Signal für das exo-7-H leicht zu höherem Feld verschoben $\delta = 3.73$. Alle übrigen Signale sind offenbar deckungsgleich mit denen von A'' und B''.

¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 16.93$ und 18.54 (2t; C-3 und C-3'' oder umgekehrt), 25.87 (t; C-3'), 31.53 (t; C-2, C-4, C-2'', C-4''), 33.08 (t; C-7''), 35.44 (t; C-2', C-4'), 41.44 (d; C-1'', C-5''), 45.86 (d; C-1, C-5), 47.46 (d; C-1', C-5'), 48.40 (d; C-7), 122.37 (s; C-6''), 125.00 (s; C-7'), 130.39 (s; C-6'), 131.70 (s; C-6), 125.46 (d; Aromaten-C), 128.73, 129.18 (doppelte Intensität) (2d; Aromaten-C), 137.39 (s; Aromaten-C).

6.4. Versuch der Cyclisierung von 1,7''-Dilithio-1,1':7',1''-ter(tricyclo(4.1.0.-0^{2,7})heptan) (132) via Titan als Brückenglied

784 mg (2.82 mmol) **11** in 100 ml Ether wurden mit 5.64 mmol BuLi in 20 ml Ether analog der Allgemeinen Arbeitsvorschrift 2.1. binnen 4 d bei Raumtemp. bis zur Stufe von **132** metalliert. Bei 0°C gab man 700 mg (2.81 mmol) Titanocendichlorid in Portionen von 50 mg langsam zu der Suspension von **132** und ließ die Mischung anschließend noch 2 h bei Eiskühlung rüh-

ren. Das Solvens wurde im Vak. abgezogen und der Rückstand in 10 ml Benzol digeriert. Das ^1H -NMR-Spektrum der überstehenden Lösung zeigte nach Entfernen des Lösungsmittels im Vak. Ausgangsmaterial neben wenig Polymer an; Hinweise auf 2-Titana-decacyclo (15.4.0.0^{1,22}.0^{3,8}.0^{3,9}.0^{4,9}.-0^{10,15}.0^{10,16}.0^{11,16}.0^{17,18})docosan (177) waren nicht vorhanden.

7. Versuche zur oxidativen Kupplung zweier 1,1'-Bi(tricyclo (4.1.0.0^{2,7}) - heptan)-Einheiten

7.1. Durch oxidative Cuprat-Kupplung

7.1.1. Von "Monoanion" 30

405 mg (2.18 mmol) **8** in 5 ml Ether und 2.18 mmol BuLi in 5 ml Ether wurden gemäß der Allgemeinen Arbeitsvorschrift 3.1. zu **30** umgesetzt. **30** wurde in 10 ml THF gelöst und bei -78°C unter Rühren mit 428 mg (0.273 mmol) Tetrakis(iodo(tri-*n*-butylphosphin)-kupfer(I)) (**134**)¹⁶², in 10 ml THF gelöst, versetzt. Nach einer h bei dieser Temp. hatte sich die Farbe der Lösung nicht verändert und es erfolgte die Zugabe von 268 mg (2.18 mmol) Nitrobenzol. Eine Stunde danach ließ man das Reaktionsgemisch auf Raumtemp. kommen, entfernte die Lösungsmittel im Vak. und unterwarf den Rückstand einer Kurzweg-Destillation bei 0.001 Torr. Bis zu einer Badtemp. von 80°C sammelte man im Destillat 78% des Edukts **8** (^1H -NMR-spektroskopisch bestimmt; als Meßbande von **8** diente das Signal für die Flanken-Protonen 2-H/6-H, 2'-H/6'-H bei $\delta = 2.35$). Eine erneute Destillation des Rückstands bis 160°C (Bad)/ 10^{-5} Torr erbrachte kein **8** mehr aber auch keine Hinweise auf 1,1,':7',1''':7'',1''''-Quater(tricyclo (4.1.0.0^{2,7}) heptan (25).

In einem analogen Ansatz wurde **30** aus 415 mg (2.23 mmol) **8** in 5 ml Ether und 1.16 mmol BuLi in 5 ml Ether erzeugt und in 10 ml THF gelöst. Bei 0°C ließ man 219 mg (1.12 mmol) **134** in 10 ml THF zutropfen. Binnen 30 min färbte sich die Lösung bräunlich ein und man setzte 274 mg (2.23 mmol) Nitrobenzol zu. Man ließ das Reaktionsgemisch auf Raumtemp. kommen und zog dann die Solvenzien im Vak. ab. Die Kurzweg-Destillation des Rückstands lieferte etwa 40% **8** zurück (^1H -NMR-spektroskopisch bestimmt);

Evidenzen für **25** fehlten wieder im ^1H -NMR-Spektrum des Rohprodukts.

7.1.2. Von Anion **135**

1,30 g (6,50 mmol) **49** in 20 ml Ether und 6,50 mmol BuLi in 20 ml Ether ließ man analog der Allgemeinen Arbeitsvorschrift 3.1. binnen 5 d zu Anion **135** abreagieren. Man brachte die Suspension von **135** auf -78°C und tropfte zu ihr eine Lösung von 1,28 g (0,813 mmol) **134** in 10 ml THF. Da sich nach 30 min keine Färbung einstellte, wurde das Kühlbad entfernt. Ab 0°C beobachtete man eine langsame, bräunliche Einfärbung, die bis Raumtemp. intensiver wurde. Das Reaktionsgut kühlte man erneut auf -78°C und versetzte es mit 780 mg (6,50 mmol) Nitrobenzol. Danach ließ man die Mischung auftauen und entfernte die Lösungsmittel im Vak.. Bei der anschließenden Kurzweg-Destillation bis 155°C (Bad)/ 10^{-5} Torr wurden 884 mg (68%) **49** zurückgewonnen. Der Rückstand ließ keine Hinweise auf das gewünschte Tetramere, 7,7'''-Dimethyl-1,1':7',1'':7'',1'''-quater(tricyclo(4.1.0.0^{2,7})heptan) (**136**), erkennen.

7.1.3. Von Dianion **28**

1,97 g (10,6 mmol) **8** in 10 ml Ether und 20,1 mmol BuLi in 10 ml Ether wurden nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift 2.1. zu Dianion **28** umgesetzt. **28** löste man in THF, kühlte seine Lösung auf -78°C und tropfte 1,97 g (1,26 mmol) **134**, in THF gelöst, zu. Die Mischung wurde eine h bei dieser Temp. gerührt und dann mit 1,24 g (10,1 mmol) Nitrobenzol versetzt. Nach langsamem Auftauen wurden die Lösungsmittel im Vak. entfernt und der Rückstand einer Kurzweg-Destillation bis 155°C (Bad)/ 10^{-5} Torr unterworfen. Das ^1H -NMR-Spektrum des Destillats ließ nicht eindeutig auf das Vorliegen von **25** schließen, jedoch enthielt sein Massenspektrum mit geringer Intensität den Molekülpeak und ein mögliches Massen-Fragment. Entsprechendes Material durch erneute Destillation oder Kristallisation abzutrennen oder anzureichern gelang nicht.

MS (70 eV): m/e = 370 (<1%), 278 (<1%).

7.2. Über entsprechende Diorganyl-titanocene als Vorstufen

7.2.1. Ausgehend von "Monoanion" 30

570 mg (3.06 mmol) **8** in 10 ml Ether und 3.06 mmol BuLi in 10 ml Ether wurden gemäß der Allgemeinen Arbeitsvorschrift 3.1. in **30** überführt. Bei 0°C wurde seine Suspension mit 382 mg (1.53 mmol) Titanocendichlorid in Portionen von jeweils 50 mg versetzt. Man ließ die Reaktionsmischung noch 2 h rühren, bevor das Solvens im Vak. abgezogen und der Rückstand in 5 ml Benzol aufgenommen wurde. Das ¹H-NMR-Spektrum der Rohsubstanz zeigte zwar noch Edukt **8** an, ließ aber bereits hohe Anteile an undefiniertem Material, aber keine Hinweise auf das gewünschte Bis{1,1'-bi(tricyclo(4.1.0.-0^{2,7})hept-1-yl)titanocen (140a)} erkennen.

7.2.2. Ausgehend von Anion 135

305 mg (1.53 mmol) **49** in 10 ml Ether wurden mit 1.53 mmol BuLi in 10 ml Ether wie in der Allgemeinen Arbeitsvorschrift 3.1. binnen 5 d zu **135** metalliert. Die Suspension von **135** wurde mit 25 ml Ether verdünnt und 190 mg (0.763 mmol) Titanocendichlorid in Portionen von je 50 mg unter Eiskühlung zugegeben. Anschließend ließ man das Reaktionsgut noch 4 h bei 0°C rühren, bevor eine Probe von 10 ml entnommen und im Vak. vom Solvens befreit wurde. Da das ¹H-NMR-Spektrum des in Benzol aufgenommenen Rückstands ausschließlich unverbrauchtes Edukt **49** anzeigte, versetzte man den Hauptanteil der Reaktionsmischung mit 5 ml THF, ließ noch 30 min bei 0°C rühren, entfernte dann das Lösungsmittel und nahm den Rückstand in 3 ml Benzol auf. Wieder zeigte das ¹H-NMR-Spektrum Edukt an, daneben aber auch olefinisches Material; Hinweise auf Bis{7-methyl-1,1'-bi(tricyclo(4.1.0.0^{2,7})hept-1-yl)titanocen (140b)} waren nicht gegeben.

In einem analogen Ansatz aus 560 mg (2.80 mmol) **49** in 20 ml Ether, 2.80 mmol BuLi in 20 ml Ether und 349 mg (2.80 mmol) Titanocendichlorid erhielt man bei Raumtemp. ein Rohprodukt, dessen ¹H-NMR-Spektrum den Verlust der Bi(tricycloheptan)-Einheiten anzeigte.

7.3. Durch Oxidation des Anions **135** mit Iod

Wie in der Allgemeinen Arbeitsvorschrift 3.1. für **8** beschrieben, setzte man 425 mg (2.13 mmol) **49** in 10 ml Ether mit 2.13 mmol BuLi in 10 ml Ether im Verlauf von 5 d zu Anion **135** um. Die Suspension von **135** wurde tropfenweise mit einer Lösung von 270 mg (1.06 mmol) Iod in 25 ml Ether bei Raumtemp. versetzt, bis die bräunliche Färbung durch überschüssiges Iod soeben blieb, wobei weniger als zwei Drittel der eingesetzten Iod-Lösung verbraucht wurden und ein farbloser Niederschlag ausfiel. Nach Hydrolyse mit 10 ml 2N Natronlauge wurde die wäßrige Phase dreimal mit je 5 ml Ether extrahiert und die vereinigten organischen Extrakte über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Solvens im Vak. wurde das Rohprodukt in wenig Ether aufgenommen und bei -20°C zur Kristallisation gebracht. Es fielen 77.4 mg (8%) farblose Kristalle an, die sich bei 73°C zersetzten, und deren ^{13}C -NMR-Spektrum auf ein 2:1-Gemisch von trans-{endo-,syn-7,7'-Diod-exo-7-methyl-6,6'-bis(bicyclo(3.1.1)heptyliden)} (**146**) und cis-{endo-,syn-7,7'-Diod-exo-7-methyl-6,6'-bis(bicyclo(3.1.1)heptyliden)} (**147**) hindeutete.

146:

^1H -NMR (CDCl_3): δ = 1.20-2.47 (m; 12 H, 2- H_2 , 3- H_2 , 4- H_2 , 2'- H_2 , 3'- H_2 , 4'- H_2), 2.33 (s; 3 H, CH_3), 2.66 (bs; 2 H, 1-H, 5-H), 2.79-3.03 (m; 2 H, 1'-H, 5'-H), 4.63 (t, J = 6 Hz; 1 H, 7'-H).

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = -1.32 (s; C-7), 1.03 (d; C-7'), 14.90 (t; C-3 oder C-3'), 16.33 (q; CH_3), 30.14 (t; C-2, C-4), 34.86 (t; C-2', C-4'), 36.47 (t; C-3 oder C-3'), 48.07 (d; C-1, C-5), 55.01 (d; C-1', C-5'), 126.46 und 126.55 (2s; C-6 und C-6' oder umgekehrt).

MS (70 eV): m/e = 454 (M^+ , <1%), 328 (39), 281 (22), 263 (14) 200 (99), 185 (41), 183 (47), 157 (38), 143 (48), 128 (98), 119 (47), 105 (90), 91 (100), 79 (65), 67 (62), 41 (73).

$\text{C}_{15}\text{H}_{20}$ ($\text{M}^+ - \text{I}_2$) Ber. 200.15650 Gef. 200.157 (MS)

147:

^1H -NMR (CDCl_3): Im Gemisch **146/147** ist das Signal für das 7'-H von **148** leicht zu tieferem Feld verschoben δ = 4.64. Alle übrigen Signale sind

deckungsgleich mit denen von **146**.

¹³C-NMR (CDCl₃) : δ = -0.95 (s; C-7), 1.27 (d; C-7'), 15.27 (t; C-3 oder C-3'), 16.33 (q; CH₃), 30.90 (t; C-2, C-4), 35.77 (t; C-2', C-4'), 36.77 (t; C-3 oder C-3'), 48.37 (d; C-1, C-5), 55.25 (d; C-1', C-5'), 126.76 und 126.85 (2s; C-6 und C-6' oder umgekehrt).

Der Versuch der alternativen Synthese von **146/147** ging von 430 mg (2.15 mmol) **49** aus, die bei Raumtemp. mit einer Lösung von 380 mg (1.07 mmol) Iod in 25 ml Ether titriert wurden. Nachdem die Iod-Eigenfarbe in der Reaktionsmischung nicht mehr verschwand, engte man die Lösung im Vakuum ein. Dabei zersetzte sich das Material, dessen ¹H-NMR-Spektrum keine definierten Produkte mehr aufzeigte.

8. Bisbicyclo(1.1.0)butan (**27**): Synthese und Addukte

8.1. Allylchlorid und Dibromcarben ¹⁶⁵⁾

Zu 20.0 g (79.1 mmol) Bromoform, 18.1 g (0.24 mol) Allylchlorid, 200 mg Benzyltrimethylammoniumchlorid (1.08 mmol) und 1 ml Ethanol in 30 ml Methylenchlorid wurden unter heftigem Rühren 60 ml 50proz. Natronlauge getropft. Die Mischung wurde 15 h heftig bei Raumtemp. gerührt und danach mit 500 ml Wasser verdünnt. Nach Trocknen der abgetrennten organischen Phase über Magnesiumsulfat wurden das Lösungsmittel und überschüssiges Allylchlorid im Vak. entfernt. Die Feindestillation des Rückstands lieferte 15.7 g (60%) 1,1-Dibrom-2-(chlormethyl)-cyclopropan (**191**) als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 79-81°C/12 Torr.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.45 (m; 1 H), 1.95 (m; 2 H), 3.60 (m; 2 H).

8.2. Synthese von 1-Brombicyclo(1.1.0)butan (183) ¹⁴⁸⁾

Zu 15.0 g (60.4 mmol) **191** in 20 ml Ether wurden bei -78°C langsam 60.4 mmol Methyllithium (MeLi) in Ether zugetropft. Innerhalb von 4 h ließ man die Reaktionsmischung auf -10°C auftauen. Alle flüchtigen Bestandteile wurden sodann in eine Kühlfalle gezogen, die ein KOH-Plätzchen enthielt. Vom Destillat wurde der Ether bei Normaldruck über eine Einbodenvigreux-Kolonnen abdestilliert. Dabei sollte die Badtemperatur 45°C nicht übersteigen, da sonst die olefinischen Anteile im Produkt anwachsen. Das ^1H -NMR-Spektrum des Rückstands zeigte neben **183** etwas Ether und geringe olefinische Anteile, auf deren weitere Abtrennung verzichtet wurde. Das Rohprodukt enthielt laut ^1H -NMR-Integration 3.05 g (38%) **183**.

^1H -NMR (CCl_4): $\delta = 1.10$ (s; 2 H, endo-2-H, endo-4-H), 1.80 (m; 1 H, 3-H), 2.00 (d, $J = 3$ Hz; 2 H, exo-2-H, exo-4-H).

8.3. Synthese von 27 via Cuprat 192

8.3.1. Nach Halogen/Metall-Austausch an 183 mit tert-Butyllithium ($^t\text{BuLi}$)

Zu 3.60 g (27.1 mmol) **183** in 15 ml Ether wurden bei -78°C unter Rühren 54.2 mmol $^t\text{BuLi}$ in Pentan im Verlauf von 15 min zugetropft. Nach weiterem 15 min. Rühren tropfte man bei derselben Temp. 5.32 g (3.39 mmol) **134** in 20 ml Ether zu. 15 min später gab man 3.33 g (27.1 mmol) Nitrobenzol unter Rühren zu und ließ den Ansatz dann auftauen. Alle flüchtigen Bestandteile wurden anschließend in eine Falle gezogen, die mit einem KOH-Plätzchen versehen war. Aus dem Destillat entfernte man die Lösungsmittel bei Raumtemp./100 Torr. Der Rückstand enthielt laut ^1H -NMR-Spektrum 180 mg (5%) an **27** (^1H -NMR-spektroskopisch bestimmt; als Meßbande von **27** diente das Signal für die endo-Protonen bei $\delta = 0.68$) und wies hauptsächlich tert-Butylbromid und mindestens zwei weitere Verbindungen unbekannter Struktur auf.

^1H -NMR (CCl_4): $\delta = 0.68$ (s; 4 H, endo-2-H, endo-4-H, endo-2'-H, endo-4'-H), 1.15 (m; 2 H, 3-H, 3'-H), 1.55 (d, $J = 3$ Hz; 4 H, exo-2-H, exo-4-H, exo-2'-H, exo-4'-H).

^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.97$ (d; C-3, C-3'), 9.42 (s; C-1, C-1'), 33.29 (t; C-2, C-4, C-2', C-4').

MS (70 eV): $m/e = 106$ (M^+).

C_8H_{10}

Ber. 106.07825

Gef. 106.079 (MS)

In einem analogen Versuch mit denselben Ansatzgrößen zog man aus dem Reaktionsgut nach Halogen/Metall-Austausch an **183** alle flüchtigen Bestandteile zuerst im Vak., dann bei Raumtemp./0.001 Torr ab und suspendierte den Rückstand in 30 ml Ether, bevor die Umsetzung mit **134** erfolgte und weiter wie oben beschrieben verfahren wurde. Nach Abziehen des Ethers erhielt man ein Rohprodukt, das laut ^1H -NMR-Spektrum 3% **27** enthielt (durch ^1H -NMR-Maschinen-Integration ermittelt, s.o.). Die Verunreinigungen waren im Vergleich zu oben nicht wesentlich zurückgegangen. Beim Versuch, die Komponenten bei Normaldruck über eine Mikrosplattrohr-Kolonne zu trennen, polymerisierte **27** vollständig.

8.3.2. Nach Halogen/Metall-Austausch an **183** mit BuLi

Zu 5.05 g (38.0 mmol) **183** in 40 ml Ether ließ man bei -40°C unter Rühren 38.0 mmol BuLi in 15 ml Ether im Verlauf von 30 min zutropfen. Die so erhaltene Suspension wurde mit 30 ml THF verdünnt und bei -78°C mit 7.46 g (4.75 mmol) **134** in 50 ml Ether versetzt, dem 30 min später bei derselben Temp. die Zugabe von 4.67 g (38.0 mmol) Nitrobenzol folgte. Danach ließ man das Reaktionsgemisch auf Raumtemp. kommen und zog erst im Vak. und dann bei 0.001 Torr flüchtige Bestandteile in eine Falle, die ein KOH-Plätzchen enthielt. Das Destillat wurde in Wasser aufgenommen, fünfmal unter Reinstickstoffatmosphäre mit je 20 ml Ether extrahiert und die vereinigten organischen Auszüge über Magnesiumsulfat getrocknet. Den Ether destillierte man bei Normaldruck über eine Einbodenvigreux-Kolonne bis zu einer maximalen Badtemp. von 45°C ab. Das ^1H -NMR-Spektrum des Rückstands zeigte neben **27** und n-Butylbromid vor allem eine zweite Verbindung mit n-Butyl-Struktur, bei der es sich um 1-Butylbicyclo(1.1.0)butan (**190**) handeln könnte. Eine spektroskopische Ausbeute-Bestimmung war wegen der Überlagerung der Signale der einzelnen Komponenten nicht möglich.

8.4. Versuche zum Halogen/Metall-Austausch an **183**

8.4.1. **183** und Lithiumbromid-haltiges MeLi

1.03 g (7.72 mmol) **183** in 10 ml Ether wurden bei -30°C tropfenweise mit 7.72 mmol salzhaltigem MeLi in Ether unter Rühren versetzt. 30 min später folgte die Zugabe von 819 mg (7.72 mmol) Benzaldehyd in 5 ml Ether, anschließend ließ man die Mischung langsam auftauen. Die Hydrolyse erfolgte mit 20 ml Wasser, die Phasen wurden getrennt und die wäßrige dreimal mit je 10 ml Ether ausgeschüttelt. Die vereinigten Ether-Extrakte trocknete man über Magnesiumsulfat und entfernte das Solvens im Vak. Zurück blieben laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum 826 mg (93%) Methyl-phenyl-carbinol (**194b**) ohne Verunreinigungen.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.44 (d, J = 6 Hz, 3 H, CH_3), 2.09 (bs; 1 H, OH), 4.79 (q, J = 6 Hz; 1 H, 2-H), 7.25 (s; 5 H, Aromaten-H).

8.4.2. **183** und Lithiumbromid-freies MeLi

Zu 1.03 g (7.72 mmol) **183** in 10 ml Ether tropfte man bei -30°C unter Rühren 7.72 mmol salzfreies MeLi in Ether. Nach 30 min wurden 819 mg (7.72 mmol) Benzaldehyd in 5 ml Ether zugetropft. Danach ließ man die Mischung allmählich auf Raumtemp. kommen, bevor 20 ml Wasser zugefügt wurden. Man trennte die Phasen, schüttelte die wäßrige dreimal mit je 10 ml Ether aus, trocknete die vereinigten Ether-Auszüge über Magnesiumsulfat und entfernte das Solvens im Vak. Der Rückstand enthielt gemäß $^1\text{HNMR}$ -Spektrum ausschließlich 819 mg (87%) **194b**.

8.4.3. **183** und BuLi

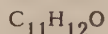
Zu 3.34 g (25.1 mmol) **183** in 20 ml Ether ließ man bei -45°C 25.1 mmol BuLi in 10 ml Ether tropfen. Nach 30 min folgten bei derselben Temp. 2.66 g (25.1 mmol) Benzaldehyd in 10 ml Ether. Man ließ das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemp. kommen und setzte 50 ml Wasser zu. Die wäßrige Phase wurde abgetrennt, dreimal mit je 20 ml Ether extrahiert und die vereinigten organischen Anteile über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels konnte man im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohpro-

dukts neben dem gewünschten Bicyclo(1.1.0)but-1-yl-phenyl-carbinol (194a) eine zweite Verbindung der etwa halben Intensität erkennen, deren Struktur ungeklärt blieb, aber bei der es sich nicht um Butyl-phenyl-carbinol (**194c**) handelte. Durch Kurzweg-Destillation bei 0.001 Torr ließen sich bei einer Badtemp. von 45-60°C 1.10 g (27%) fast reines **194a** als oranges Öl gewinnen.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.68 und 0.78 (2s; 2 H, endo-2-H und endo-4-H oder umgekehrt), 1.38 und 1.40 (2d, J = 3 Hz; 2 H, exo-2-H, und exo-4-H oder umgekehrt), 1.60-1.80 (m; 1 H, 3-H), 2.19 (d, J = 4 Hz, 1 H, OH), 5.00 (d, J = 4 Hz; 1 H, 5-H), 7.24 (s; 5 H, Aromaten-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 0.79 (d; C-3), 14.96 (s; C-1), 31.71 und 32.41 (2t; C-2 und C-4 oder umgekehrt), 73.24 (d; C-5), 127.27, 128.03 (doppelte Intensität), 126.21 (3d; Aromaten-C), 142.54 (s; Aromaten-C).

MS (70 eV): m/e = 160 (M⁺, 26%), 131 (31), 107 (100), 105 (60), 91 (47), 79 (100), 77 (69), 51 (40).



Ber. 160.08881

Gef. 160.090 (MS)

8.5. **27** und Thiophenol

Eine stark verdünnte etherische Lösung von **27** mit unbekanntem Gehalt, die man als Vorlauf bei der Anreicherung von **27** (vgl. 8.3.1.) erhielt, wurde bei Raumtemp. mit 1.00 g (9.09 mmol) Thiophenol versetzt. Nach 2 h gab man 25 ml 2N Natronlauge zu und rührte die Mischung noch 15 min lang kräftig. Die Phasen wurden getrennt, die wäßrige dreimal mit je 10 ml 2N Natronlauge extrahiert und die vereinigten organischen Anteile über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vak. blieb ein Rückstand, der sich laut ¹H-NMR-Spektrum aus 1-(Cyclobut-1'-yliden)cyclobut-3-yl)phenylthioether (195) zusammensetzte.

¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.65-2.13 (m; 2 H, 3'-H₂), 2.23-3.23 (2m; 8 H, 2-H₂, 4-H₂, 2'-H₂, 4'-H₂), 3.73 (quintett; 1 H, 3-H), 7.04 (bs; 5 H, Aromaten H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 17.57 (t; C-3'), 29.14 (t; C-2', C-4'), 37.65 (t; C-2, C-4), 45.92 (d; C-3), 122.67 (s; C-1'), 131.97 (s; C-1), 128.79, 129.21 (doppelte Intensität), 125.64 (3d; Aromaten-C), 135.36 (s; Aromaten-C).

MS (20 eV): $m/e = 216$ (M^+).

$C_{14}H_{16}S$

Ber. 216.09727

Gef. 216.094 (MS)

8.6. 27 und Iod

Eine etherische Lösung aus einer Anreicherung von **27** (s. 8.5.) wurde bei Raumtemp. solange mit einer Lösung von Iod in Ether versetzt, bis keine Entfärbung mehr auftrat. Der Ether wurde sodann im Vak. abgezogen; das 1H -NMR-Spektrum des Rückstands zeigte 3,3'-Diiod-1-(cyclobut-1'-yliden)-cyclobuten (196) an. Wegen Substanzmangel konnte kein ^{13}C -NMR-Spektrum angefertigt werden, so daß die Stellung der Iod-Substituenten ungewiß blieb.

1H -NMR (CCl_4): $\delta = 2.75-3.50$ (m; 8 H, 2- H_2 , 4- H_2 , 2'- H_2 , 4'- H_2), 4.30 (quintett, $J = 6.5$ Hz; 2 H, 3-H, 3'-H).

E. ZUSAMMENFASSUNG

1. 1,1'-Bi(tricyclo(4.1.0.0^{2,7})heptan) (**8**) ließ sich mit zwei Moläquivalenten n-Butyllithium (BuLi) praktisch quantitativ in einem Schritt an den beiden Brückenkopf-Positionen zu 7,7'-Dilithio-1,1'-bi(tricyclo(4.1.0.0^{2,7})heptan) (**28**) bismetallisieren. Die nachfolgende Umsetzung von **28** mit elektrophilen Reagenzien lieferte die Reihe 7,7'-disubstituierter Systeme **29** und **31-36**.

2. Aufgrund der nur wenig unterschiedlichen kinetischen Aciditäten der beiden Brückenkopf-Protonen von **8** resultierte aus seiner Reaktion mit einem Moläquivalent BuLi nicht selektiv 7-Lithio-1,1'-bi(tricyclo(4.1.0.0^{2,7})heptan) (**30**), sondern ein Gemisch aus Monoanion **30**, Dianion **28** und Edukt **8**. Durch nachfolgende Umsetzung mit elektrophilen Reagenzien ließen sich die 7-substituierten Spezies **41-43** nachweisen, waren aber von den ebenfalls entstandenen disubstituierten Derivaten und Edukt **8** nicht abzutrennen.

3. Einen alternativen Zugang zu 7-monosubstituierten 1,1'-Bi(tricyclo(4.1.0.0^{2,7})heptanen) eröffnete der Weg über das Brückenkopf-Olefin **14**: Die 7-substituierten Tricyclo(4.1.0.0^{2,7})hept-1-yl-Anionen **46-48** reagierten mit 1-Chlortricyclo(4.1.0.0^{2,7})heptan (**13**) über einen Eliminierungs-Additions-Mechanismus zu den 7-substituierten Bitricycloheptanen **41**, **49** und **50**.

4. Die Solvolyse der Dimethylverbindung **33** mit Methanol bzw. Eisessig führte zu den Binorpinylidenen **61a** bzw. **61b**. Diester **32d** hingegen nahm Methanol zu einem Gemisch aus **64a-66a** auf, während seine Reaktion mit Eisessig nur **66b** generierte. Der unterschiedliche Reaktionsverlauf läßt sich befriedigend unter Beteiligung von Bicyclobutylcarbinyl-Cyclopropylcarbinyl- und Cyclopropylcarbinyl-Homoallyl-Umlagerungen deuten, die durch Substituenten-Effekte bzw. das Medium gelenkt werden.

5. Am Beispiel von Monomethyl-Verbindung **49** konnte gezeigt werden, daß die elektrophile Addition an 7-monosubstituierte Bitricycloheptane regioselektiv ablaufen kann: **49** wurde von Methanol und Eisessig durch das Proton ausschließlich am unsubstituierten Brückenkopf C-7' stereoselektiv von der Unterseite angegriffen, die Aufnahme des Nucleophils führte zu den Produkten **79a** und **79c**.

6. Ausgehend von den Bis(silylmethyl)-Verbindungen **35** und **36** gelangte man zu Disila-bis(5.1.1)propellan **104** und Disila-bis(4.1.1)propellan **114**. Dianion **28** ließ sich mit Dimethyldichlorsilan bzw. Dimethylzinndichlorid zu den Bis(3.1.1)propellanen **100** und **101** überbrücken.

7. Elektrophile Reagenzien bzw. Radikale initiierten eine "Domino-Heterolyse" bzw. "Domino-Homolyse" in 1,1':7',1'':7'',1'''-Ter(tricyclo(4.1.0.0^{2,7})heptan) (**11**), die zu den "Trinorpinyliden"-Isomeren **127a-129a** bis **127c-129c** führte.

8. Oxidative Kupplungs-Reaktionen von Monoanion **30**, 7-Lithio-, 7'-methyl-1,1'-bi(tricyclo(4.1.0.0^{2,7})heptan) (**135**) und Dianion **28** konnten das Tricycloheptan-Tetramere 1,1':7',1'':7'',1'''-Quater(tricyclo(4.1.0.0^{2,7})heptan) (**25**) bzw. sein 7,7'''-Dimethyl-Analoges **136** nicht erbringen.

9. Die Frage, ob die Cyclisierung von 1,1':3',1'''-Ter(bicyclo(1.1.0)butan) (**164**) das Ter(4.1.1)propellan **165** erzeugen kann oder sich dessen Valenzisomerisierung in das Tris-Brückenkopfolefin **166** anschließt, konnte mit Hilfe theoretischer Verfahren nicht befriedigend beantwortet werden, da unterschiedliche Verfahren zu kontroversen Ergebnissen kamen: Nach der MNDO-Methode müßte **166** erhalten werden, während aus dem MMP2-Kraftfeld **165** als das energetisch günstigere System resultierte.

10. Auf der Basis der Spannungsenergien aus MMP2 darf das Ter(4.1.1)-propellan **165** als isolierbar vorhergesagt werden, während Tris-Brückenkopf-Olefin **166** vermutlich an der Grenze der Isolierbarkeit liegt.

11. Für das hypothetische Tris-Olefin **166** erbrachte eine Analyse der Hydrierwärmen und der HOMO/LUMO-Abstände keine eindeutigen Hinweise auf eine Stabilisierung durch Trishomoaromatizität. Die Geometrieparameter, die durch MMP2 bestätigt wurden, würden allerdings günstige Voraussetzungen für effektive pp- σ -Wechselwirkungen schaffen.

12. Eine Cyclisierung des Trimeren **11** im Experiment scheiterte an der Synthese des Titanacyclus **177**.

13. Die oxidative Cuprat-Kupplung von Bicyclo(1.1.0)but-1-yl-lithium (**182**) lieferte den Grundkörper 1,1'-Bisbicyclo(1.1.0)butan (**27**).

F. LITERATURVERZEICHNIS

- 1) L.A.PAQUETTE, A.R.BROWNE, E.CHAMOT und J.F.BLOUNT, J. Am. Chem. Soc. **1980**, 102, 643.
- 2) W.R.MOORE und C.R.COSTIN, J. Am. Chem. Soc. **1971**, 93, 4910.
- 3) a) G.SZEIMIES, J.HARNISCH und K.-H.-STADLER, Tetrahedron Lett. **1978**, 243.
b) J.HARNISCH und G.SZEIMIES, Tetrahedron Lett. **1978**, 247.
c) R.RÖMER, J.HARNISCH, A.RÖDER, A.SCHÖFFER, G.SZEIMEIS, G.GERMAIN und J.M.ARRIETA, Chem. Ber. **1984**, 117, 925.
- 4) K.RÜHLMANN, Synthesis **1971**, 236 und dort zitierte Literatur.
- 5) J.J.BLOOMFIELD, D.C.OWSLEY und J.N.NELKE, Org. React. **1976**, 23, 259.
- 6) G.L.CLOSS und L.E.CLOSS, J. Am. Chem. Soc. **1963**, 85, 2022.
- 7) K.B.WIBERG, G.M.LAMPMAN, R.P.CIULA, D.S.CONNOR, P.SCHERTLER und J.LAVANISH, Tetrahedron **1965**, 21, 2749.
- 8) N.MULLER und D.E.PRITCHARD, J. Chem. Phys. **1959**, 31, 768.
- 9) K.SEMMLER, Dissertation, Univ. München, 1986.
- 10) C.D.SCHAEFFER, Jr., J.J.ZUCKERMANN und C.H.YODER, J. Organomet. Chem. **1974**, 80, 29.
- 11) M.BULLPRITT, W.KITCHING, W.ADCOCK und D.DODDRELL, J. Organomet. Chem. **1976**, 116, 161.
- 12) F.R.GRÜGER, Dissertation, Univ. München, 1985.
- 13) F.A.COTTON und G.WILKINSON, "Advanced Inorganic Chemistry", 4. Aufl., S. 378, Wiley-Interscience, New York, 1980.
- 14) M.D.NEWTON und J.M.SCHULMAN, J. Am. Chem. Soc. **1972**, 94, 767.
- 15) M.POMERANTZ, R.FINK und G.A.GRAY, J. Am. Chem. Soc. **1976**, 98, 291.
- 16) H.FINKELMEIER und W.LÜTTKE, J. Am. Chem. Soc. **1978**, 100, 6261.
- 17) R.DOMBACH, J.DANNACKER, J.P.STADELMANN und R.NEIER, Helv. Chim. Acta **1983**, 66, 701.
- 18) H.K.HALL, Jr. und J.H.BALDT, J. Am. Chem. Soc. **1971**, 93, 140.
- 19) R.RÖMER, Dissertation, Univ. München, 1983.
- 20) H.F.EBEL, "Die Acidität der CH-Säuren", Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1969.

- 21) A.-D.SCHLÜTER, Dissertation, Univ. München, 1984.
- 22) Th.BUTKOWSKIJ-WALKIW, Dissertation, Univ. München, 1985.
- 23) B.GAREISS, Diplomarbeit, Univ. München, 1985.
- 24) H.-O.KALINOWSKI, S.BERGER und S.BRAUN, "¹³C-NMR-Spektroskopie", Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1984.
- 25) a) W.G.DAUBEN und F.G.WILLEY, Tetrahedron Lett. 1962, 893.
b) W.G.DAUBEN und W.T.WIPKE, Pure Appl. Chem. 1964, 9, 539.
- 26) E.P.BLANCHARD, Jr. und A.CAIRNCROSS, J. Am. Chem. Soc. 1966, 88, 487.
- 27) W.G.DAUBEN, J.H.SMITH und J.SALTIEL, J. Org. Chem. 1969, 34, 261.
- 28) a) L.SKATTEBØL, Tetrahedron Lett. 1970, 2361.
b) W.R.MOORE, K.G.TAYLOR, P.MÜLLER, ST.S.HALL und Z.L.F.GAIBEL, Tetrahedron Lett. 1970, 2365.
- 29) K.B.WIBERG und G.SZEIMIES, J. Am. Chem. Soc. 1970, 92, 571.
- 30) V.V.RAZIN und M.V.EREMENKO, Zh. Org. Khim. 1978, 14, 1475.
- 31) S.HOZ in "The Chemistry of the Cyclopropyl Group", Z.RAPPAPORT, Ed., S. 52, Wiley, New York, in Druck.
- 32) K.B.WIBERG und B.A.HESS, Jr., J. Org. Chem. 1966, 31, 2250.
- 33) G.SZEIMIES, A.SCHLOSSER, F.PHILIPP, P.DIETZ und W.MICKLER, Chem. Ber. 1978, 111, 1922.
- 34) A.GREENBERG, Tetrahedron Lett. 1978, 3509.
- 35) W.SCHMID, Diplomarbeit, Univ. München, 1987.
- 36) Z.MAJERSKI und P.v.R.SCHLEYER, J. Am. Chem. Soc. 1971, 93, 665 und dort zitierte Literatur.
- 37) K.B.WIBERG, B.A.HESS, Jr. und A.J.ASHE, III in "Carbonium Ions", G.A.OLAH und P.v.R.SCHLEYER, Ed., Vol. III, S. 1295 ff, Wiley-Interscience, New York, 1972.
- 38) a) K.B.WIBERG und A.J.ASHE, III, Tetrahedron Lett. 1965, 1553.
b) K.B.WIBERG und A.J.ASHE, III, J. Am. Chem. Soc. 1968, 90, 63.
- 39) a) S.HOZ und D.AURBACH, Tetrahedron Lett. 1979, 881.
b) S.HOZ und D.AURBACH, J. Am. Chem. Soc. 1979, 101, 2475.
c) S.HOZ und D.AURBACH, J. Org. Chem. 1984, 49, 3285.
d) S.HOZ und D.AURBACH, J. Org. Chem. 1984, 49, 4144.
- 40) P.R.STORY und B.C.CLARK, Jr. in "Carbonium Ions", G.A.OLAH und P.v.R.SCHLEYER, Ed., Bd. III, S. 1007 ff, Wiley-Interscience, New York, 1972.
- 41) D.GINSBURG, "Propellanes", Verlag Chemie, Weinheim, 1975 und dort zitierte Literatur.

- 42) K.B.WIBERG, Acc. Chem. Res. 1984, 17, 379 und dort zitierte Literatur.
- 43) D.P.G.HAMON und V.C.TRENERRY, J. Am. Chem. Soc. 1981, 103, 4962.
- 44) a) V.VINCOVIĆ und Z.MAJERSKI, J. Am. Chem. Soc. 1982, 104, 4027.
b) K.MLINARIĆ-MAJERSKI und Z.MAJERSKI, J. Am. Chem. Soc. 1983, 105, 7389.
- 45) P.G.GASSMAN und G.S.PROEHL, J. Am. Chem. Soc. 1980, 102, 6863.
- 46) K.B.WIBERG, F.H.WALKER, W.E.PRATT und J.MICHL, J. Am. Chem. Soc. 1983, 105, 3638.
- 47) K.B.WIBERG und F.H.WALKER, J. Am. Chem. Soc. 1982, 104, 5239.
- 48) G.SZEIMIES, J.HARNISCH und O.BAUMGÄRTEL, J. Am. Chem. Soc. 1977, 99, 5183.
- 49) H.-G.ZOCH, G.SZEIMIES, R.RÖMER und R.SCHMITT, Angew. Chem. 1981, 93, 894.
- 50) U.SZEIMIES-SEEBACH, A.SCHÖFFER, R.RÖMER und G.SZEIMIES, Chem. Ber. 1981, 114, 1767.
b) U.SZEIMIES-SEEBACH, G.SZEIMIES, R.VAN MEERSSCHE, G.GERMAIN und J.-P.DECLERQ, Nouv. J. Chim. 1979, 3, 357.
c) U.SZEIMIES-SEEBACH, J.HARNISCH, G.SZEIMIES, M.VAN MEERSSCHE, G.GERMAIN und J.-P.-DECLERQ, Angew. Chem. 1978, 90, 904.
d) H.-G.ZOCH, A.-D.SCHLÜTER und G.SZEIMIES, Tetrahedron Lett. 1981, 3835.
- 51) K.SEMMLER, G.SZEIMIES und J.BELZNER, J. Am. Chem. Soc. 1985, 107, 6410.
- 52) J.MORF und G.SZEIMIES, Tetrahedron Lett. 1986, 5363.
- 53) H.-G.ZOCH, G.SZEIMIES, TH.BUTKOWSKIJ, M.VAN MEERSSCHE, G.GERMAIN und J.-P.DECLERQ, Chem. Ber. 1981, 114, 3896.
- 54) TH.BUTKOWSKIJ-WALKIW und G.SZEIMIES, Tetrahedron 1986, 42, 1845.
- 55) D.A.ARMITAGE, "Inorganic Rings and Cages", Arnold, London, 1972.
- 56) K.-D.BAUMGART, H.HARNISCH, U.SZEIMIES-SEEBACH und G.SZEIMIES, Chem. Ber. 1985, 118, 2883.
- 57) A.GREENBERG und J.F.LIEBMAN, "Strained Organic Molecules", S.80, Academic Press, New York, San Francisco, London, 1978 und dort zitierte Literatur.
- 58) P.CHAKRABARTI, P.SEILER, J.D.DUNITZ, A.-D.SCHLÜTER und G.SZEIMIES, J. Am. Chem. Soc. 1981, 103, 7378.
- 59) J.BELZNER, persönliche Mitteilung.

- 60) a) K.B.WIBERG, J.E.HIATT und G.BURGMAIER, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 5855.
b) K.B.WIBERG, G.J.BURGMEIER, K.W.SHEN, S.J.LA PLACA, W.C.HAMILTON und M.D.NEWTON, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 7402.
c) C.S.GIBBONS und J.TROTTER, *Can. J. Chem.* **1973**, 51, 87.
d) K.B.WIBERG, G.B.ELLISON und J.J.WENDOLOSKI, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 1212.
- 61) GMELIN's "Handbuch der Anorganischen Chemie", 8. Aufl., Si, Teil C, S. 307 ff, Verlag Chemie, Weinheim, 1958.
- 62) H.GILMAN, B.HOFFERTH, H.W.MELVIN und G.E.DUNN, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 5767.
- 63) H.H.REYNOLDS, L.A.BIGELOW und C.A.KRAUS, *J. Am. Chem. Soc.* **1929**, 51, 3067.
- 64) HOLLEMAN-WIBERG, "Lehrbuch der Anorganischen Chemie", 81.-90. Aufl., S. 714, Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1976.
- 65) R.J.FESSENDEN und J.S.FESSENDEN, *Chem. Rev.* **1961**, 61, 361.
- 66) W.FINK, *Angew. Chem.* **1966**, 78, 803.
- 67) I.HAIDUC, "The Chemistry of Inorganic Ring Systems", Teil 1, S. 365, Wiley-Interscience, London 1970.
- 68) MTP International Review of Science, Inorganic Series One, Bd. 1, S. 238, M.F.LAPPERT, Ed., Butterworths, London, University Park Press, Baltimore, 1972.
- 69) ST.PAWLENKO in HOUBEN-WEYL, "Methoden der Organischen Chemie", 4. Aufl., Bd. 13/5, S.251, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1980.
- 70) N.NAY, G.N.C.WOODALL, O.P.STRAUSZ und H.E.HUNNIG, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 179.
- 71) S.MASAMUNE, Y.KABE, S.COLLINS, D.J.WILLIAMS und R.JONES, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 5552.
- 72) a) R.WEST in "Comprehensive Organometallic Chemistry", Bd. 2, S. 365, SIR G.WILKINSON, F.G.STONE und E.W.ABEL, Ed., Pergamon Press, New York, 1982.
b) H.GILMAN, W.H.ATWELL und F.H.CARTLEDGE, *Adv. Organometal. Chem.* **1966**, 4, 1.
c) M.KUMADA und K.TAMAO, *Adv. Organometal. Chem.* **1968**, 6, 19.
- 73) D.SEIFERTH und S.C.VICK, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 125, C 11.
- 74) M.CHRISTL, *Chem. Ber.* **1975**, 108, 2781.

- 75) R.T.TAYLOR und L.A.PAQUETTE, J. Org. Chem. 1978, 43, 242.
- 76) P.DIETZ und G.SZEIMIES, Chem. Ber. 1978, 111, 1938.
- 77) K.B.WIBERG und R.A.FENOGLIO, J. Am. Chem. Soc. 1968, 90, 3395.
- 78) a) J.D.COX und G.PILCHER, "Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds", Academic Press, London, 1970.
- b) S.W.BENSON, F.R.CRICKSHANK, D.M.GOLDEN, G.R.HAUGEN, H.E. O'NEAL, A.S.RODGERS, R.SHAW und R.WALSH, Chem. Rev. 1969, 69, 279.
- c) R.B.TURNER und R.H.GARNER, J. Am. Chem. Soc. 1958, 80, 1424.
- d) J.A.KERR, Chem. Rev. 1966, 66, 465.
- e) S.W.BENSON, "Thermochemical Kinetics", Wiley, New York, 1968.
- 79) G.M.WHITESIDES, J.SAN FILIPPO, Jr., CH.P.CASEY und E.J.PANEK, J. Am. Chem. Soc. 1967, 89, 5302.
- 80) G.M.WHITESIDES, W.F.FISCHER, Jr., J.SAN FILIPPO, Jr., R.W.BASHE und H.O.HOUSE, J. Am. Chem. Soc. 1969, 91, 4871.
- 81) K.C.BISHOP, III, Chem. Rev. 1976, 76, 461 und dort zitierte Literatur.
- 82) siehe Lit. 31), S. 80 ff und dort zitierte Literatur.
- 83) R.G.PEARSON und D.GREGORY, J. Am. Chem. Soc. 1976, 98, 4098.
- 84) a) B.H.LIPSHUTZ, J.A.KOZLOWSKI und C.M.BRENEMAN, J. Am. Chem. Soc. 1985, 107, 3197.
- b) B.H.LIPSHUTZ, S.WHITNEY, J.A.KOZLOWSKI und C.M.BRENEMAN, Tetrahedron Lett. 1986, 4273.
- 85) eigene, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 86) C.R.JOHNSON und G.A.DUTRA, J. Am. Chem. Soc. 1973, 95, 7777.
- 87) M.D.RAUSCH, W.H.BOON und E.A.MINTZ, J. Organomet. Chem. 1978, 160, 81.
- 88) G.KOTTIRSCH, Diplomarbeit, Univ. München, 1986.
- 89) L.SUMMERS und R.L.ULOTH, J. Am. Chem. Soc. 1954, 76, 2278.
- 90) a) R.M.G.ROBERTS, J. Organomet. Chem. 1973, 63, 159.
- b) M.BOCHMANN, G.WILKINSON und G.B.YOUNG, J.C.S. Dalton 1980, 1879.
- 91) J.L.ATWOOD, G.K.BARKER, J.HOLTON, W.E.HUNTER, M.F.LAPPERT und R.PEARCE, J. Am. Chem. Soc. 1977, 99, 6645.
- 92) E.M.KAISER, J. Am. Chem. Soc. 1967, 89, 3659.
- 93) B.GAREISS, persönliche Mitteilung.

- 94) a) P.RADLICK und S.WINSTEIN, J. Am. Chem. Soc. **1963**, 85, 344.
b) K.G.UNTCH, J. Am. Chem. Soc. **1963**, 85, 345.
c) W.ROTH, Liebigs Ann. **1964**, 671, 10.
- 95) a) S.WINSTEIN, J. Am. Chem. Soc. **1959**, 81, 6524.
b) S.WINSTEIN und J.SONNENBERG, J. Am. Chem. Soc. **1961**, 83, 3235.
c) S.WINSTEIN und J.SONNENBERG, J. Am. Chem. Soc. **1961**, 83, 3244.
- 96) S.WINSTEIN, Chem. Soc., Spec. Publ. **1967**, 21, 5.
- 97) S.WINSTEIN, Q. Rev., Chem. Soc. **1969**, 23, 141.
- 98) G.A.OLAH und P.v.R.SCHLEYER, Ed., "Carbonium Ions", Vol. III, Kap. 22, S. 965, Wiley-Interscience, New York, 1972.
- 99) R.P.STORY und B.C.CLARK, Jr., ibid., Kap. 23, S.1007.
- 100) P.J.GARRAT und M.V.SARGENT in "Nonbenzoid Aromatics", Vol. II, J.F.SNYDER, Ed., S. 208, Academic Press, New York, 1971.
- 101) L.A.PAQUETTE, Angew. Chem. **1978**, 90, 114.
- 102) L.A.PAQUETTE, T.G.WALLIS, T.KEMPE, G.G.CHRISTOPH, J.P.SPRINGER und J.CLARDY, J. Am. Chem. Soc. **1977**, 99, 6946.
- 103) R.B.WOODWARD, T.FUKUNAGA und R.C.KELLY, J. Am. Chem. Soc. **1964**, 86, 3162.
- 104) a) L.A.PAQUETTE, R.A.SNOW, J.L.MUTHARD und T.CYNKOWSKI, J. Am. Chem. Soc. **1978**, 100, 1600.
b) L.A.PAQUETTE, R.A.SNOW, J.L.MUTHARD und T.CYNKOWSKI, J. Am. Chem. Soc. **1979**, 101, 6991.
- 105) W.R.ROTH, W.P.BANG, P.GOEDEL, R.L.SASS, R.B.TURNER und A.P.YÜ, J. Am. Chem. Soc. **1964**, 86, 3178.
- 106) siehe Lit. 94b)!
- 107) M.J.S.DEWAR und C.DE LLANO, J. Am. Chem. Soc. **1969**, 91, 789.
- 108) a) K.G.UNTCH und R.J.KURLAND, J. Am. Chem. Soc. **1963**, 85, 346.
b) K.G.UNTCH und R.J.KURLAND, J. Molec. Spectr. **1964**, 14, 156.
- 109) E.G.COX, Nature **1928**, 122, 401.
- 110) E.D.STEVENS, J.D.KRAMER und L.A.PAQUETTE, J. Org. Chem. **1976**, 41, 2266.
- 111) G.G.CHRISTOPH, J.L.MUTHARD, L.A.PAQUETTE, M.C.BÖHM und R.GLEITER, J. Am. Chem. Soc. **1978**, 100, 7782.
- 112) P.BISCHOF, R.GLEITER und E.HEILBRONNER, Helv. Chim. Acta **1970**, 53, 1425.
- 113) J.C.BÜNZLI, D.C.FROST und L.WEILER, Tetrahedron Lett. **1973**, 1159.
- 114) J.F.LIEBMAN, L.A.PAQUETTE, J.R.PETERSON und D.W.ROGERS, J. Am. Chem. Soc. **1986**, 108, 8267.

- 115) K.N.HOUK, R.W.GANDOUR, R.W.STROZIER, N.G.RONDAN und L.A.PAQUETTE, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 6797.
- 116) R.D.BACH, G.J.WOLBER und H.B.SCHLEGEL, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 2837.
- 117) a) J.E.McMURRY, G.J.HALEY, J.R.MATZ, J.C.CLARDY, G.VAN DUYN, R.GLEITER, W.SCHÄFER und D.H.WHITE, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 5018.
b) J.E.McMURRY, G.J.HALEY, J.R.MATZ, J.C.CLARDY, G.VAN DUYN, R.GLEITER, W.SCHÄFER und D.H.WHITE, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 2932.
- 118) A.B.McEWEN und P.v.R.SCHLEYER, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 4357.
- 119) K.G.UNTCH und D.J.MARTIN, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 3518.
- 120) F.A.ANET und T.N.RAWDAH, *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 5243.
- 121) M.J.S.DEWAR und W.THIEL, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 4899.
- 122) W.THIEL, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 1413.
- 123) W.THIEL, QCPE Programm-Nummer 438.
- 124) S.WEISS und G.LERVI, *J. Chem. Phys.* **1968**, 48, 962.
- 125) D.E.APPLEQUIST, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 126) O.ERMER und J.LEX, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 455.
- 127) U.BUNZ, Diplomarbeit, Univ. München, 1987.
- 128) A.MINSKY, A.Y.MEYER, R.PONPKO und M.RABINOVITZ, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 2164.
- 129) A.MINSKY, A.Y.MEYER und M.RABINOVITZ, *Tetrahedron Lett.* **1982**, 5351.
- 130) K.NORRINDER, O.WENNERSTRÖM und H.WENNERSTRÖM, *Tetrahedron* **1985**, 41, 713.
- 131) J.KAO und N.L.ALLINGER, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 975.
- 132) N.L.ALLINGER, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 8127.
- 133) M.J.S.DEWAR und W.THIEL, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 4907.
- 134) W.D.GOOD, R.T.MOORE, A.G.OSBORN und D.R.DOUSLIN, *J. Chem. Thermodyn.* **1974**, 6, 303.
- 135) N.L.ALLINGER, MMP2-Version von 1985, erhältlich bei Molecular Design, Ltd., 1122 B Street, Hayward, CA 94541.
- 136) P.v.R.SCHLEYER, J.E.WILLIAMS und K.R.BLANCHARD, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 2377.
- 137) M.N.PADDON-ROW, K.N.HOUK, P.DOWD, P.GARNER und R.SCHAPPERT, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 4799.

- 138) D.J.MARTELLA, M.JONES, Jr., P.v.R.SCHLEYER und W.F.MAIER, J. Am. Chem. Soc. **1979**, 101, 7634.
- 139) W.F.MAIER und P.v.R.SCHLEYER, J. Am. Chem. Soc. **1981**, 103, 1891.
- 140) K.B.WIBERG, Angew. Chem. **1986**, 98, 312.
- 141) H.IRNGARTINGER und K.L.LUKAS, Angew. Chem. **1979**, 91, 750.
- 142) K.W.COX, M.D.HARMONY, G.NELSON und K.B.WIBERG, J.Chem. Phys. **1969**, 50, 1976.
- 143) P.BISCHOF, R.GLEITER und E.MÜLLER, Tetrahedron Lett. **1976**, 32, 2769.
- 144) A.SCHLOSSER, F.PHILIPP, W.MICKLER, G.SZEIMIES und H.-D.MARTIN, Chem. Ber. **1980**, 113, 1053.
- 145) D.O.COWAN und R.L.DRISKO, "Elements of Photochemistry", S. 162 ff, Plenum Press, New York, 1976 und dort zitierte Literatur.
- 146) R.F.C.BROWN, "Pyrolytic Methods in Organic Chemistry", S. 197 ff, Academic Press, New York, 1980.
- 147) B.GAREISS, Univ. München, persönliche Mitteilung.
- 148) A.DÜKER und G.SZEIMIES, Tetrahedron Lett. **1985**, 3555.
- 149) K.B.WIBERG und G.M.LAMPMAN, Tetrahedron Lett. **1963**, 2173.
- 150) H.M.COHEN, J. Organomet. Chem. **1967**, 9, 375.
- 151) N.O.NIELSEN, L.SKATTEBØL, M.S.BAIRD, S.R.BUXTON und P.SLOWEY, Tetrahedron Lett. **1984**, 2887.
- 152) K.WÜTHRICH, S.MELBOOM und L.C.SNYDER, J. Chem. Phys. **1970**, 52, 230.
- 153) W.BUNGE in "Methoden der Organischen Chemie" (HOUBEN-WEYL-MÜLLER) 4. Aufl., Bd. 1/2, S. 765 ff, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1959.
- 154) J.A.RIDDICK und W.B.BUNGER in "Techniques of Chemistry", A.WEISS-BERGER, Ed., 3. Aufl., Bd. 2, Wiley-Interscience, New York, 1970.
- 155) a) H.GILMAN und F.CARTLEDGE, J. Organomet. Chem. **1964**, 2, 447.
b) R.R.TURNER, A.G.ALTENAU und T.C.CHENG, Analyt. Chem. **1970**, 42, 1835.
- 156) S.C.WATSON und J.F.EASTHAM, J. Organomet. Chem. **1967**, 9, 165.
- 157) W.R.MOORE, H.R.WARD und R.F.MERRITT, J. Am. Chem. Soc. **1961**, 83, 2017.
- 158) G.SZEIMIES, F.PHILIPP, O.BAUMGÄRTEL und J.HARNISCH, Tetrahedron Lett. **1977**, 2135.

- 159) R.T.TAYLOR und L.A.PAQUETTE, J. Org. Chem. **1978**, 43, 242.
- 160) K.FUJITA, T.NAKAMURA, K.MATSUI und T.SHONO, Tetrahedron Lett. **1975**, 2441.
- 161) R.OTTO und O.v.GRUBER, Liebigs Ann. **1867**, 142, 92.
- 162) G.B.KAUFFMAN und L.A.TETER, Inorg. Synth. **1963**, 7, 9.
- 163) L.SUMMERS, R.H.ULOTH und A.HOLMES, J. Am. Chem. Soc **1955**, 77, 3604.
- 164) K.SUGA, S.WATANABE und K.KAMMA, Canad. J. Chem. **1967**, 45, 933.
- 165) M.S.BAIRD, A.G.W.BAXTER, B.R.J.DEVLIN und R.J.G.SEARLE, J. Chem. Soc. Chem. Comm. **1979**, 210.

LEBENS LAUF

Geburtsdatum: 21. August 1957
Geburtsort: München
Eltern: Erich Meyer, Referent für AV-Medien-Produktion
Ruth Meyer, geb. Schätzko

Schulbesuch: 1963 - 1966 Volksschule a. d. Flurstraße, München
1966 - 1967 Volksschule a. d. Türkenstraße, München
1967 - 1970 Willy Graf Gymnasium, München
1971 - 1976 St.-Anna-Gymnasium, München
Mai 1976 Abitur

Studium: 1976 - 1983 Studium der Chemie an der Ludwigs-Maximilians-Universität, München
Mai 1979 Diplomchemiker-Vorprüfung
November 1981 Mündliche Diplom-Prüfung
November 1981 -
Dezember 1982 Anfertigung einer Diplomarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. G. Szeimies am Institut für Organische Chemie der Universität München
Februar 1983 -
April 1987 Anfertigung einer Doktorarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. G. Szeimies am Institut für Organische Chemie der Universität München

Beruflicher Werdegang: Januar 1982 -
Dezember 1982 Wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Organische Chemie der Universität München
Februar 1983 -
Januar 1987 Vollbeschäftigte wissenschaftliche Angestellte im Praktikum für Mediziner, im organisch-chemischen Grundpraktikum I und im Fortgeschrittenen-Praktikum am Institut für Organische Chemie der Universität München.

